N° D'ENREGISTREMENT
AU C.N.R.S.

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES-SCIENCES PHYSIQUE

---

présentée

A L'UNIVERSITE DE PARIS VI

par

MONSIEUR THIEBLEMONT BERNARD

pour obtenir
le grade de Docteur Es-Sciences

---

SUJET DE LA THESE : CONTRIBUTION A L'ETUDE PAR SPECTROSCOPIE DES PROPRIETES OPTIQUES ET MAGNETIQUES DE QUELQUES DEFAUTS MOLECULAIRES DES CHLORATES IRRADIES.

SOUTENUE LE : 17 JAN. 1972

DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. AUTHIER ( PRESIDENT
FRIEDEL ( EXAMINATEURS
FAYET
FARGE

N° D'ENREGISTREMENT
AU C.N.R.S.

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES-SCIENCES PHYSIQUE

---

présentée

A L'UNIVERSITE DE PARIS VI

par

MONSIEUR THIEBLEMONT BERNARD

pour obtenir
le grade de Docteur Es-Sciences

---

SUJET DE LA THESE : CONTRIBUTION A L'ETUDE PAR SPECTROSCOPIE DES PROPRIETES OPTIQUES ET MAGNETIQUES DE QUELQUES DEFAUTS MOLECULAIRES DES CHLORATES IRRADIES.

SOUTENUE LE : 17 JANVIER 1972

DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. AUTHIER — PRESIDENT
FRIEDEL, FAYET, FARGE — EXAMINATEURS

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

# REMERCIEMENTS

La partie expérimentale de ce travail a été effectuée au Laboratoire de Physique cristalline de la Faculté des Sciences d'Orsay ; j'exprime à son directeur, Monsieur le Professeur Chapelle toute ma gratitude pour son généreux accueil et pour l'aide matérielle considérable qu'il m'a apportés.

Je remercie Monsieur J.C. Fayet, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences du Mans d'avoir assumé la direction de cette thèse ; qu'il veuille bien trouver ici, lui qui connaît déjà mon amitié, l'expression de ma reconnaissance.

Messieurs, D. Jumeau et C. Pariset m'ont très généreusement autorisé a exploiter quelques spectres expérimentaux qu'ils ont respectivement obtenus en Infrarouge et en R.P.E., je les en remercie très sincèrement.

Monsieur Godard, Ingénieur chimiste, spécialiste de la croissance cristalline m'a généreusement pourvu en monocristaux de chlorates et perchlorates MM. Roncin et Kieffer m'ont toujours très aimablement accueilli pour irradier les échantillons à la"source $\gamma$" du laboratoire de Chimie Physique d'Orsay. Je les remercie tous de leur chaleureuse collaboration.

Madame Phalippou, MM. Guillaume, Maroleau, Troalen m'ont apporté leur aide précieuse de techniciens qualifiés, qu'ils en soient tous bien sincèrement remerciés.

Enfin que Madame Jupin, Secrétaire au Département de physique de la Faculté des Sciences du Mans, qui a bien voulu accepter de mettre au clair mon manuscrit trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

---

# CONTRIBUTION A L'ETUDE PAR SPECTROSCOPIE DE QUELQUES DEFAUTS PARAMAGNETIQUES QUI APPARAISSENT DANS LES CHLORATES ET LES PERCHLORATES IRRADIES AUX RAYONS X OU Y

| | RESEAU | TEMPERATURE | METHODE D'ETUDE SPECTROSCOPIQUE | | | Observations |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | R.P.E. | I.R. | Visible U. V. | |
| $ClO_2$ | $KClO_4$ | 300°K | a), b), c) | | c) | (†) |
| | | 77°K | c) | | c) | |
| | $NaClO_3$ | 300°K | c) | | | |
| | $Ba(ClO_3)_2H_2O$ | 300°K | c) | | | |
| | $KClO_4$ | 300°K - 77°K | b) | | | |
| $O_3^-$ | $KClO_3$ | 300°K | b), c) | c) | b), c) | |
| | $NaClO_3$ | 300°K | c) | | | |
| | $KClO_3$ | 77°K | e) | | | Structure Hyperfine avec $^{17}O$ |
| $ClO_3$ | $NaClO_3$ | 300°K | c), g) | | | (††) |
| | $KClO_3$ | 77°K | c) | | | |
| | $KClO_4$ | 300°K | c) | c) | | |
| | $NH_4ClO_4$ | 300°K | a) | | | |
| $ClO-ClO_3^-$<br>$Cl-ClO_2^-$<br>$Cl-ClO^-$ | $KClO_3$ | 300°K | b), c), g) | | c) | (†††) |
| | $NaClO_3$ | | c) | | c) | |
| | $KClO_4$ | | b), c) | | c) | |
| $Cl_2^-$ | $KClO_3$, $NaClO_3$, $KClO_4$, $Ba(ClO_3)_2, H_2O$ | 300°K | c) | | c) | |
| $O^-$ | | | c) | | | (††††) |
| $ClO_2^-$ | $KClO_3$, $KClO_4$ | 300°K - 77°K | | i) | c) | non paramagnétique. |
| $ClO_4^-$ | $KClO_3$ | | | i) | | |
| $ClO^-$ | $KClO_3$ | 300°K | | j) | | |

OBSERVATIONS : (†) : Erreur dans le choix des axes magnétiques. Corrigé par BYBERG d)
(††) : Erreur d'identification. Repris par FAYET (thèse)
(†††);(††††) : Identification incertaine.

# INTRODUCTION

## I. - PLAN DU TRAVAIL.

Les monocristaux de chlorate et de perchlorate alcalins, comme la plupart des cristaux ioniques moléculaires se colorent sous l'action des rayonnements X ou γ. Cette coloration est due aux produits de décomposition de l'anion qui restent piégés dans le réseau cristallin sous la forme de défauts ponctuels qui ont le plus souvent un caractère moléculaire très marqué et qui sont orientés dans le réseau cristallin. Certains défauts sont paramagnétiques et la R.P.E. constitue la méthode la plus efficace pour les identifier et préciser leur orientation. D'autres sont diamagnétiques et l'absorption infra-rouge fournit en général la meilleure méthode d'analyse. Les bandes d'absorption du spectre optique de ces derniers types de défaut sont en effet situées dans l'U.V. et il est généralement difficile de les distinguer de la bande d'absorption fondamentale du cristal.

Depuis les travaux originaux de Hasty (1) sur $KClO_3$, des études successives ont été effectuées sur les chlorates, le groupe de Leicester (Symons et Coll) (2) (3) (4) (5) se montrant particulièrement actif dans ce domaine de recherche.

D'autres auteurs comme Byberg (6) Cole (7) Gamble (8) Jumeau (9) Ramasastry (10) ont utilisé la R.P.E., l'absorption optique dans l'Ultra-violet ou l'infrarouge pour identifier les défauts produits par l'irradiation X des chlorates. Fayet (12) est le premier semble-t-il qui a utilisé simultanément plusieurs techniques spectroscopiques d'analyse de ces défauts.

L'ensemble de ces recherches a eu pour résultat d'identifier avec certitude les défauts moléculaires. Une exception subsiste:une espèce moléculaire paramagnétique comportant deux noyaux de chlore, dont la nature chimique est incertaine. Il pourrait s'agir du radical $Cl\text{-}ClO^-$.

.../...

Les mécanismes photochimiques par lesquels se forment les centres, restent du domaine de l'hypothèse. Il ne pouvait guère en être autrement, tant que les produits finaux n'avaient pas été mis en évidence.

L'ionisation de l'anion, et la recombinaison trou-électron, $ClO_3 + e \rightarrow ClO_3^-$ a été observée à la température de l'azote liquide. La durée de vie de $ClO_3$ est de quelques minutes à 80°K.

D'autres mécanismes,à température ordinaire, ont été proposés (12) :

$$ClO_3^- \rightarrow O_3^- + Cl$$

$$ClO_3^- \rightarrow ClO_2 + O^-$$

$$ClO_3^- \rightarrow ClO_2^- + O$$

$$ClO_2^- \rightarrow ClO_2 + e$$

$$ClO_3 + O^- \rightarrow ClO_4^-$$

$$ClO_3^- \rightarrow ClO_3 + e$$

$$ClO_3 \rightarrow ClO^- + O_2^+$$

$$Cl + ClO^- \rightarrow (Cl - ClO^-)$$

$$Cl\text{-}ClO^- \quad \overset{U \rightarrow V}{} \quad Cl_2^- + O$$

Il est curieux de constater que les courbes représentant le nombre de radicaux $ClO_2$ en fonction du temps d'irradiation sont analogues aux courbes correspondantes pour les centres F des halogénures. Dans le mécanisme ci-dessus, le radical ($Cl\text{-}ClO^-$) ressemblerait à un centre H.

.../...

Nous présentons dans ce mémoire des résultats qui complètent l'identification ou précisent quelques propriétés nouvelles de ces centres colorés :

1°/ - L'ion moléculaire $O_3^-$ y fait l'objet au chapitre I d'une étude corrélative des résultats obtenus par R.P.E., absorption dans le domaine visible et absorption en infrarouge.

2°/ - Une mise au point portant sur les propriétés déjà observées du centre à deux chlore est effectuée au chapitre II. Cette étude est complètée par quelques propriétés optiques de la molécule grâce à une étude en lumière polarisée effectuée sur $KClO_3$ dans de nouveaux plans cristallographiques.

3°/ - Ce même centre est également étudié au chapitre III dans $NaClO_3$ où il est identifié et orienté dans la maille cristalline. L'évolution du défaut blanchi sélectivement en lumière polarisée est observée à température ambiante en R.P.E. ainsi que la molécule $Cl_2^-$ produite par la photodestruction du centre. La symétrie élevée du réseau cristallographique et les mouvements de réorientation de la molécule avaient masqué jusqu'à présent ses propriétés magnétique et optique dans ce type de réseau cubique.

4°/ - Les propriétés magnétiques de la molécule $Cl_2^-$ sont étudiées au chapitre IV dans $NaClO_3$ à basse température. Ici encore, des mouvements de réorientation du défaut expliquent ses propriétés particulières observées dans le réseau de $NaClO_3$.

5°/ - Enfin nous avons effectué au chapitre V une étude comparative des propriétés théoriques et expérimentales du centre $V_K$ et les propriétés de la molécule $Cl_2^-$ observée dans les chlorates. Les calculs théoriques SCF-MO de Gilbert et Wahl (11) se prêtent de manière très satisfaisante à l'interprétation des données expérimentales relatives à l'ion $Cl_2^-$ des chlorates si on le suppose très peu influencé par l'environnement cristallin.

Quelques unes de ces études sont le prolongement naturel du travail de J.C. Fayet sur les chlorates (12). C'est cet auteur qui a identifié en particulier $Cl_2^-$ dans $NaClO_3$ et qui a contribué à dégager certaines propriétés de l'ion $O_3^-$ dans $KClO_3$. Nous nous sommes efforcés de bien dégager tout au long de ce travail la contribution personnelle de cet auteur.

.../...

## II. - TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

Nous nous limiterons à une énumération des dispositifs expérimentaux que nous avons utilisés. Les techniques spectroscopiques employées sont devenues très usuelles ; Fayet (12) en a donné une brève description ainsi que quelques détails sur les méthodes de croissance cristalline.

Les monocristaux de chlorate ou de perchlorate de sodium ou de potassium que nous avons utilisés ont été obtenus par refroidissement lent de solutions aqueuses saturées. La présence dans la solution d'une impureté sélectrionnée telle l'urée pour $KClO_3$ ou $Al^{+++}$ pour $KClO_4$ favorise la croissance des cristaux.

L'étude du faciès des échantillons, et l'utilisation du microscope polarisant nous ont permis de déterminer les angles et arêtes naturelles ainsi que les lignes neutres des lames cristallines.

Les monocristaux ont été irradiés aux rayons $\gamma$ à l'aide d'une source au $^{60}Co$ (*) ou bien aux rayons X à l'aide d'un générateur de 50 K.V. - 18 mA à anticathode de Tungstène.

Nous avons effectué le blanchîment optique des cristaux irradiés avec une lampe spectrale du type OSRAM Hg 500 Watts.

L'étude spectroscopiques R.P.E. a été faite sur un spectromètre VARIAN (bande X) équipé d'un électro-aimant de 6 pouces. Les monocristaux étudiés pouvaient tourner autour de trois axes orthogonaux grâce à un goniomètre solidaire des pièces polaires de l'électro-aimant. Un porte échantillon en plexiglass était taillé de telle sorte que les arêtes et les angles naturels du cristal consituaient des repères d'orientation dans le système d'axes mobiles liés au goniomètre.

Nous avons utilisé le dispositif Varian de régulation de température à flux d'azote, pour les études à 80° K.

Les mesures d'absorption optique ont été effectuées sur un spectrophotomètre CARY - 14 ayant une gamme de mesures comprise entre 1800Å et 3µ.

---

(*) Que Monsieur le Professeur MAGAT qui nous a permis d'utiliser la source du laboratoire de physico-chimie des radiations d'Orsay soit ici remercié de son généreux accueil.

## B I B L I O G R A P H I E (*)


1. T.E. HASTY, W.B. ARD, W.G. MOULTON
Phys. Rev. 116, N° 6 - 1959

a)

7. T. COLE
Proc. Nat. Ac. Sc. U.S. 46 - 506 - 1960

b)

P. W. ATKINS, J.A. BRIVATI, N. DEEN, M.C.R. SYMONS, P.A. TREVALION
J. Chem. Soc. 4785 - 1962

2. A. D. Mc LACHLAN, M.C.R. SYMONS, M.G. TOWNSEND
J. Chem. Soc. - 952 - 1959

3. P. W. ATKINS, M.C.R. SYMONS, H.W. WORDALE
J. Chem. Soc. - 5215 - 1964

4. P. W. ATLINS, A. HORSFIELD, M.C.R. SYMONS
J. Chem. Soc. 5220 - 1964

5. R.S. EACHUS, P.R. EDWARDS, S. SUBRAMANIAN, M.C.R. SYMONS
J. Chem. Soc. (A) - 1704 - 1968

R. S. EACHUS, M.C.R. SYMONS
J. Chem. Soc. (A) - 2433 - 1968

c)

J. C. FAYET, B. THIEBLEMONT
C.R. Ac. Sc. - PARIS - 261 - 1501 - 1965

J. C. FAYET, B. THIEBLEMONT
C.R. Ac. Sc. Paris 261 - 5420 - 1965

J. C. FAYET, B. THIEBLEMONT
C.R. Ac. Sc. Paris B - 262 - 60 - 1966

J. C. FAYET, B. THIEBLEMONT
C.R. Ac. Sc. Paris B - 262 - 1804 - 1966

J. C. FAYET, B. THIEBLEMONT
C.R. Ac. Sc. Paris B - 265 - 1255 - 1967

J. C. FAYET, B. THIEBLEMONT
C.R. Ac. Sc. Paris B - 265 - 1343 - 1967

J. C. FAYET, B. THIEBLEMONT
J. Physique, Coll. C4 suppl. 8-9 T. 27 - C.493 - 1967

J. C. FAYET, C. PARISET, B. THIEBLEMONT
C. R. Ac. Sc. Paris B - 268 - 78 - 1969


( * ) Les références chiffrées sont celles du texte.de l'introduction
Les lettres se rapportent au tableau

J. C. FAYET, C. PARISET, B. THIEBLEMONT
C. R. Ac. Sc. Paris B - 268 - 177 - 1969

J. C. FAYET, C. PARISET, B. THIEBLEMONT
C. R. Ac. Sc. Paris B - 268 - 1317 - 1969

J. C. FAYET, C. PARISET, B. THIEBLEMONT
XVème Colloque Ampère - Grenoble - 1968

J. C. FAYET,
Thèse Dr. Sc. Phys. - Orsay - 1968

C. PARISET
Thèse 3ème Cycle - Orsay

d)

6. J. R. BYBERG, S.J.K. JENSEN, L.T. MUUS
J. Chem. Phys. 46 n°1 - 131 - 1967

e)

S. SCHLICK
Chem. Phys. Let. 4 n° 7 - 421 - 1969

f)

8. F. T. GAMBLE
J. Chem. Phys. 42 - N° 10 - 3542 - 1965

g)

1. T. E. HASTY, W. B. ARD, W. G. MOULTON
Phys. Rev. 116 - N° 16 - 1959

h)

9. D. JUMEAU, J.C. FAYET
C.R.Ac.Sc. Paris B - 266 - 1614 - 1968

i)

V. HOVI, V. RASANEN
An. Ac. Sc. Finlande A-VI - 228 - 1967

V. RASANEN, R. ESSELTROM
An. Ac. Sc. Finlande - A-VI - 256 - 1967

j)

10. C. RAMASASTRY, S.B.S. SASTRY,
Ind. J. Pure Appl. Phys. 3 - 414 - 1965

.../...

C. RAMASASTRY, S.B.S. SASTRY, Y.V.G.S. MUTRLEY, S. SOBHANADRI
J. Phys. Soc. Jam. 19 - 770 - 1964

C. RAMASASTRY, S.B.S. SASTRY
J. Phys. Chem. Solids 29 - 399 - 1968

11. A. C. WAHL, P. J. BERTONCINI, G. DAS, T. L. GILBERT
Int. J. Quan. Chem. vol. 1S, 123 - 1967

T. P. DAS, A. N. JETTE, R.S. KNOX
Phys. Rev. - 134 n° 4A - p. 1079 - 1964

A. N. JETTE, T.L. GILBERT, T.P. DAS
Phys. Rev. - 184 n° 3 - p. 884 - 1969

T. L. GILBERT, A. C. WAHL
( à paraître )

12. J. C. FAYET
Thèse Orsay - 1968

# C H A P I T R E  I

## ETUDE DE L'ION MOLECULAIRE $O_3^-$ DANS $KClO_3$, $NaClO_3$ et $KClO_4$

---


pages

I. - Introduction ..... 9

II.- Résonance paramagnétique électronique .....

a) Résultats expérimentaux dans $KClO_3$ ..... 11
b) Résultats expérimentaux dans $KClO_4$ ..... 15
c) Résultats expérimentaux dans $NaClO_3$..... 17
d) Interprétation générale ..... 20

III- Absorption optique

Domaine visible

a) Dans $KClO_3$ ..... 23
b) Dans $KClO_4$ ..... 24
c) Dans $NaClO_3$..... 24

IV. - Discussion des spectres optiques

a) Domaine visible ..... 25

Structure vibrationnelle ..... 27

b) Domaine infra-rouge ..... 28

Conclusion ..... 30

Bibliographie ..... 31


---

## I. - INTRODUCTION.

L'ion paramagnétique $O_3^-$ est responsable de la bande de réflexion diffuse, dont le sommet est situé vers 445 mμ, qui se manifeste dans les ozonates en poudre (1). Lorsque ces derniers sont dissous dans l'ammoniac liquide, la bande d'absorption correspondante est pourvue d'une structure vibrationnelle. Un dépôt de KOH, sur un cristal de KCl, soumis à un courant d'air sec ozonisé, absorbe le rayonnement infrarouge dans la région de 800 $cm^{-1}$. Cette absorption qui apparaît en même temps que la coloration rouge orangé, caractéristique de l'ozonate est sûrement due à $O_3^-$.

En R.P.E. les ozonates en poudre fournissent une raie rétrécie par échange, en solution dans l'ammoniac liquide, une raie située à g = 2,0100, valeur qui représente la moyenne de la trace du tenseur de décomposition spectrale.

Il n'est pas possible de préciser davantage les propriétés magnétiques et optiques de l'ion $O_3^-$ en partant des ozonates. En effet, les propriétés magnétiques intrinsèques sont masquées par l'intéraction d'échange et d'autre part, l'orientation aléatoire de la molécule dans le matériau ne permet pas de déterminer ses propriétés tensorielles (moment dipolaire électrique dans les mesures d'absorption dans le visible ou l'infrarouge et moment magnétique en R.P.E.).

Parmi les résultats précédents, la position de la bande d'absorption est la propriété la plus caractéristique, et c'est en considérant le spectre d'absorption de $KClO_3$ irradié que Atkins (3) a émis l'hypothèse de l'existence de $O_3^-$ dans les cristaux colorés. Fayet (4) a ensuite apporté des arguments supplémentaires à cette hypothèse. Schlick (5) a mis en évidence une structure hyperfine de l'ion en dopant à l'oxygène 17 un monocristal de $KClO_3$

Sur le plan théorique, les considérations de Walsh montrent que la molécule $O_3^-$ possède la symétrie $C_{2v}$ et que son état fondamental est $^2B_1$. Aucun résultat expérimental ne permet de confirmer ces deux derniers points, mais il faut noter qu'aucune des conclusions de Walsh, sur de nombreuses molécules triatomiques possèdant moins de 20 électrons de valence n'a été contredite par l'expérience.

.../...

Nous présentons dans ce chapitre une étude spectroscopique détaillée par R.P.E., absorption dans le visible et l'infrarouge, d'une espèce moléculaire que, après Atkins (3), nous identifions comme $O_3^-$. Nous montrons que tous nos résultats expérimentaux s'interprètent dans le cadre de la théorie de Waslh, et sont conformes au résultats expérimentaux obtenus sur les ozonates.

Les propriétés magnétiques et optiques de cette molécule, ne varient que très peu dans les diverses matrices cristallines que nous avons étudiées. Nous pensons donc avoir obtenu les propriétés intrinsèques de l'édifice moléculaire. Comme les mesures spectroscopiques de l'ion $O_3^-$ en phase gazeuse sont irréalisables, nous pensons que notre méthode est la plus favorable pour obtenir des renseignements précis sur la structure de l'ion.

L'étude optique a été effectuée en utilisant la lumière polarisée qui permet de préciser sans équivoque la nature des transitions optiques observées.

L'observation de $O_3^-$ dans les chlorates et perchlorates se trouve grandement facilitée par la stabilité de l'ion. En effet, les cristaux de $KClO_3$, $KClO_4$, $NaClO_3$ présentent tout de suite après irradiation aux rayons X, à température ordinaire un spectre R.P.E. complexe. Il existe toujours au centre du spectre un ensemble de raies intenses sans structure hyperfine; les autres, latérales, sont des raies hyperfines dues à des noyaux de chlore.

En combinant des chauffages modérés du cristal (120°C) et des blanchiments par la lumière ultraviolette, il est possible d'obtenir des spectres où ne subsistent que les raies centrales. Tous les spectres que nous présentons dans ce chapitre sont relatifs à des cristaux ayant subi ces traitements.

En comparant l'évolution des spectres R.P.E., et ceux de l'absorption visible et infrarouge lors des traitements thermiques ou optiques, on peut associer aux raies de résonance centrales, une bande d'absorption de sommet 445 mμ, et une bande d'absorption infrarouge située vers 800 $cm^{-1}$.

Le fait que les raies de résonance centrales ne possèdent pas de structure hyperfine, le fait que les bandes d'absorption correspondantes ont des positions analogues à celles observées dans ozonates, se conjuguent pour confirmer l'existence de $O_3^-$ dans les cristaux.

.../...

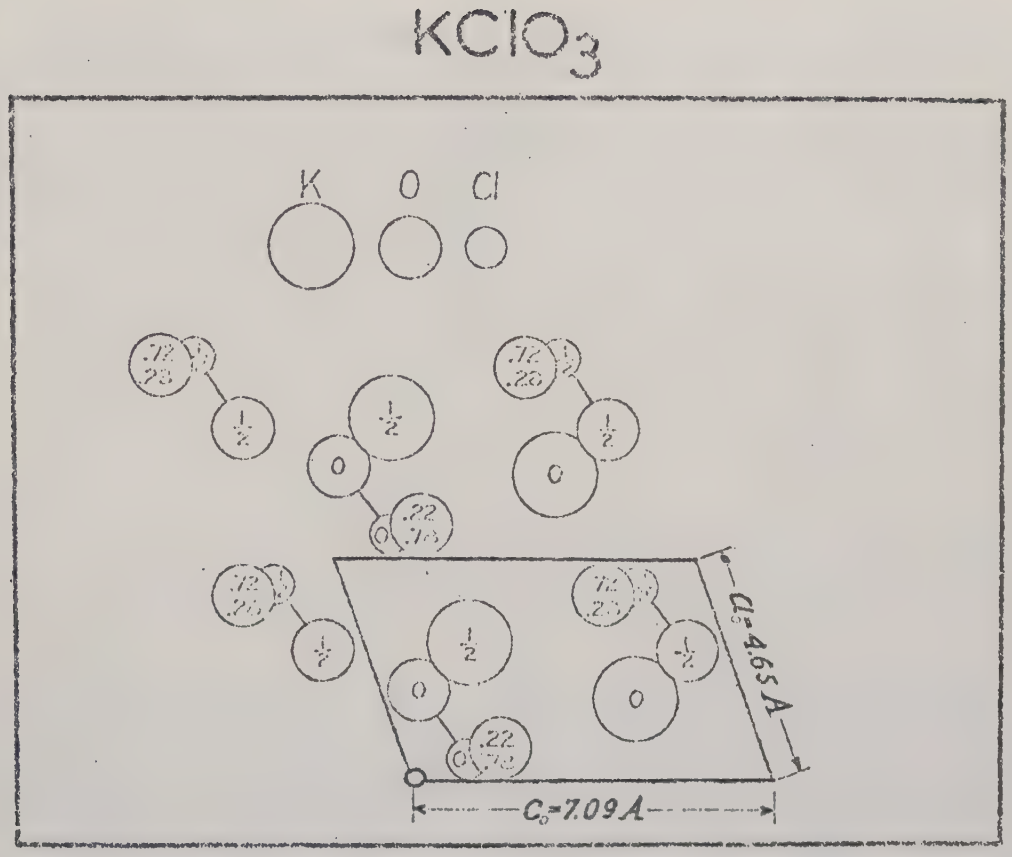



Figure 1

Maille cristalline du chlorate de potassium
en projection sur un plan |O 1 O| d'après Wyckoff -

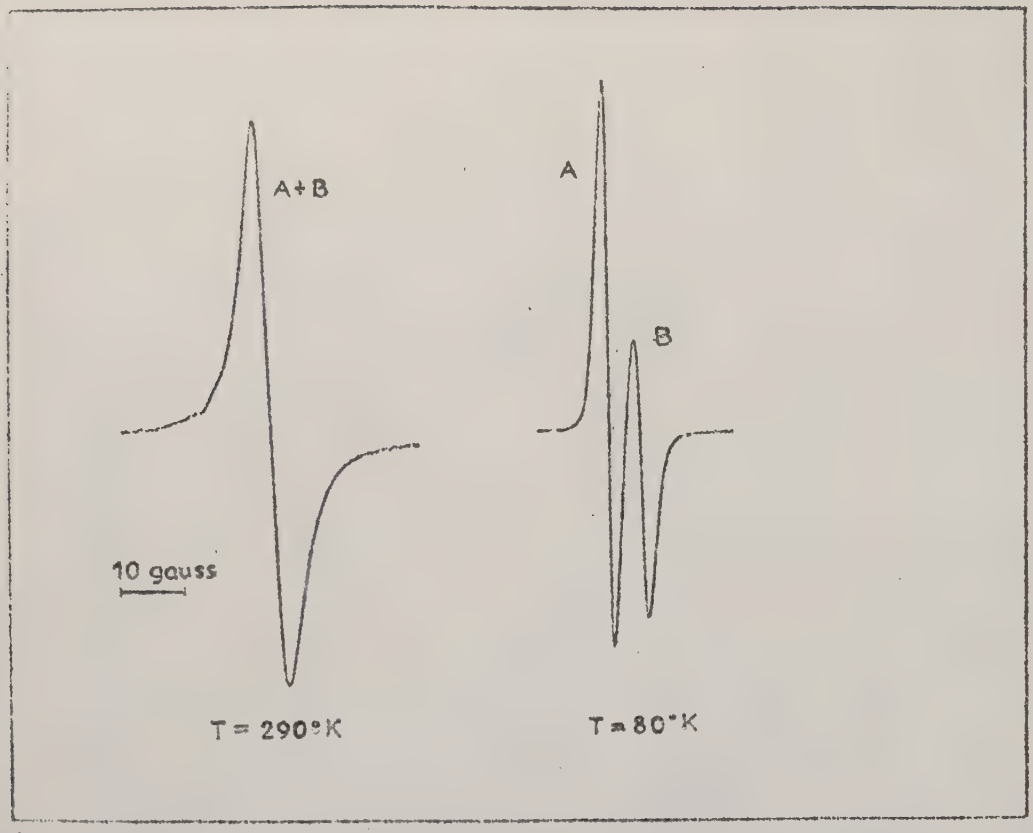



fig 2 a

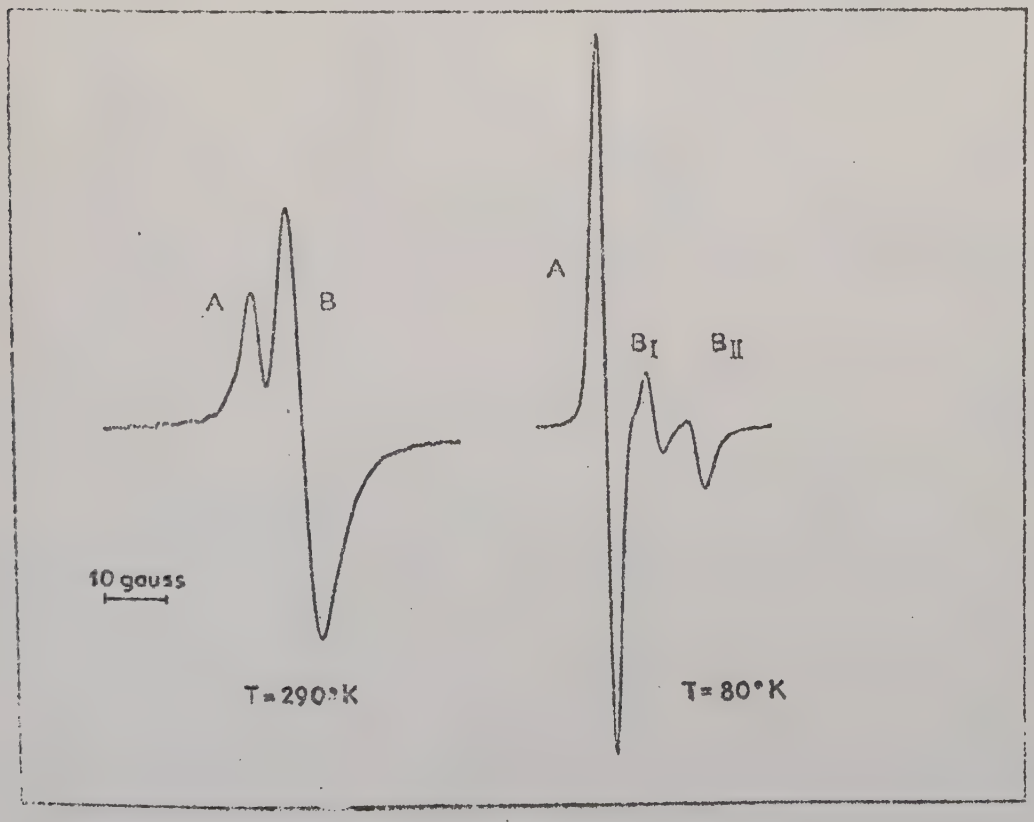



fig 2 b

## II. - RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE.

### a) Résultats expérimentaux dans $KClO_3$ irradié X.

Le chlorate de potassium est un cristal monoclinique de groupe d'espace $P_2 1/m$. la figure 1 montre d'après Wyckoff (6) la projection de la maille élémentaire sur un plan 010 . La maille contient deux groupements $ClO_3^-$ qui se déduisent l'un de l'autre par un axe hélicoïdal parallèle à l'axe binaire du groupe de symétrie. Les paramètres de la maille sont les suivants :

$$a = 4,647 \text{ Å}$$

$$b = 5,589 \text{ Å}$$

$$c = 7,085 \text{ Å}$$

$$\beta = 109° 38'$$

Les sites ioniques ont la symétrie $C_s$ par rapport au plan [010] . Nous donnerons au chapitre II quelques détails supplémentaires relatifs à la croissance et à la morphologie des monocristaux de $KClO_3$ sur lesquels nous avons travaillé.

La figure 2a montre la raie de résonance de l'ion $O_3^-$ observée dans un cristal de $KClO_3$ préalablement irradié aux rayons X puis chauffé pendant deux heures à 120°C, enfin blanchi par le flux d'une lampe à mercure. Ce spectre est obtenu pour une orientation du champ magnétique parallèle à l'axe (010) du cristal. La raie large (A + B) du spectre relevé à la température ambiante (T = 290°K sur la figure) est composée de deux raies distinctes A et B en superposition. Ces raies sont résolues à la température de l'azote liquide.

A l'issue des divers traitements de guérison thermique et optique des défauts, les raies A et B sont réduites mais leur intensité relative n'est pas modifiée ; ceci nous conduit à attribuer ces raies au même centre.

Pour une orientation différente du champ magnétique (figure 2b) où H possède une orientation quelconque) les raies A et B ne sont plus superposées à la température ambiante et, à 80° K, la raie B se résoud en deux composantes $B_I$ et $B_{II}$.

.../...

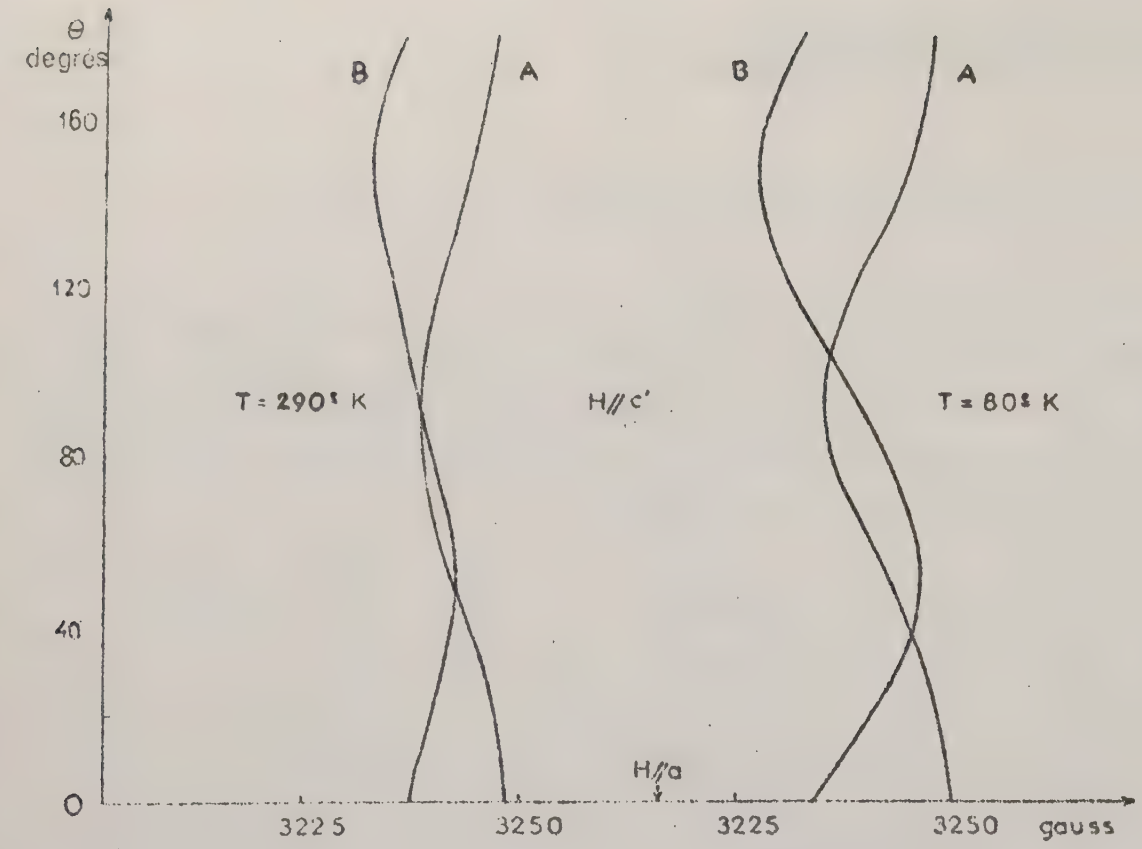

θ
degrés
160
120
80
40
0
B
A
B
A
T = 290° K
H // c'
T = 80° K
H // a
3225
3250
3225
3250
gauss

fig 3a

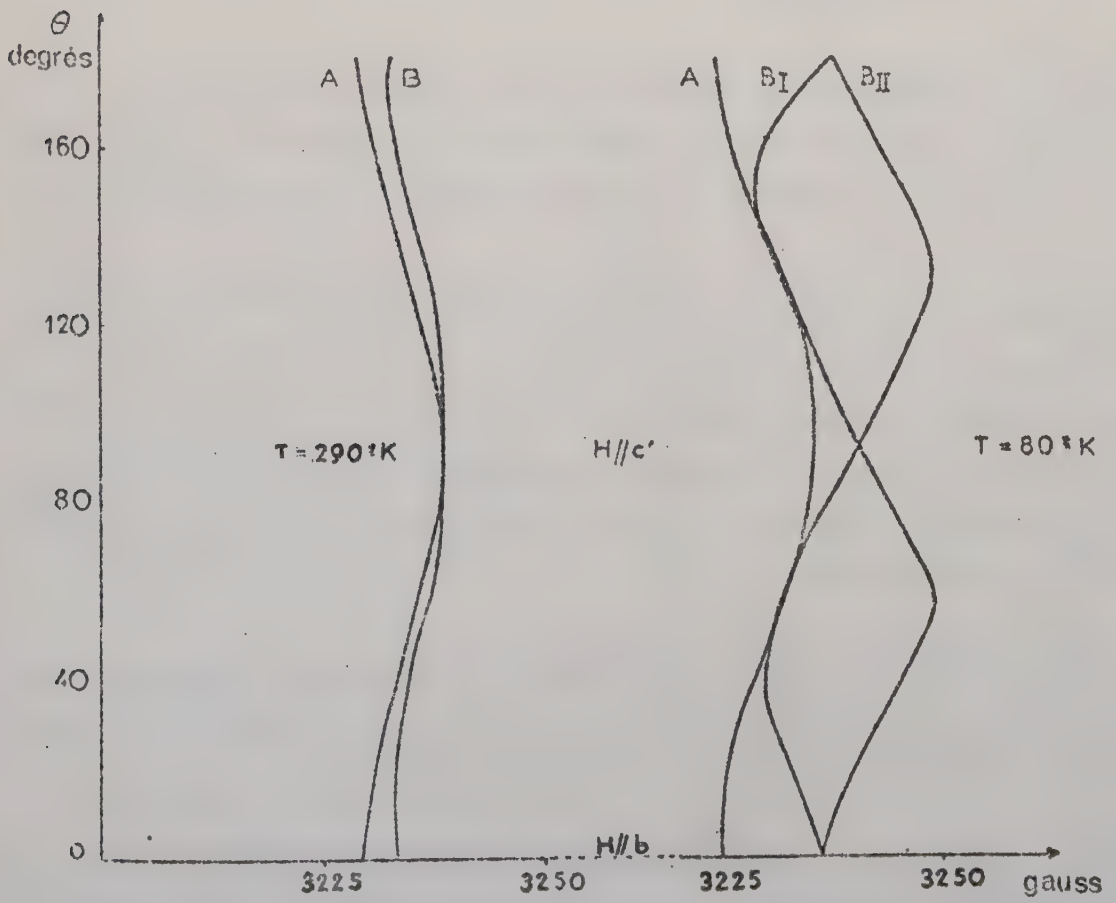

θ
degrés
160
120
80
40
0
A
B
A
BI
BII
T = 290° K
H // c'
T = 80° K
H // b
3225
3250
3225
3250
gauss

fig 3b

TABLEAU I

| Site | Temp. | Valeurs Principales | axes magnétiques a, | b, | c' | Valeurs Moyennes |
|---|---|---|---|---|---|---|
| A | 290°K | gxx = 2.0055 | 0,996 | 0 | 0,089 | 2.0107 |
| | | gyy = 2.0170 | 0 | 1 | 0 | |
| | | gzz = 2.0095 | -0,089 | 0 | 0,996 | |
| A | 80°K | gxx = 2.0023 | 0,996 | 0 | 0,089 | 2.0104 |
| | | gyy = 2.0181 | 0 | 1 | 0 | |
| | | gzz = 2.0106 | -0.089 | 0 | 0,996 | |
| B | 290°K | gxx = 2.0073 | 0,657 | 0 | 0,754 | 2.0108 |
| | | gyy = 2.0130 | 0 | 1 | 0 | |
| | | gzz = 2.0120 | 0,754 | 0 | -0,657 | |
| $B_1$ | 80°K | gxx = 2.0026 | 0,352 | -0,443 | 0,824 | 2.0103 |
| | | gyy = 2.0190 | 0,618 | -0,551 | -0,560 | |
| | | gzz = 2.0093 | 0,698 | 0,712 | 0,076 | |
| $B_2$ | 80°K | gxx = 2.0023 | 0,323 | 0,480 | 0,815 | 2.0103 |
| | | gyy = 2.0194 | 0,595 | 0,567 | -0,569 | |
| | | gzz = 2.0093 | 0,729 | -0,677 | 0,097 | |

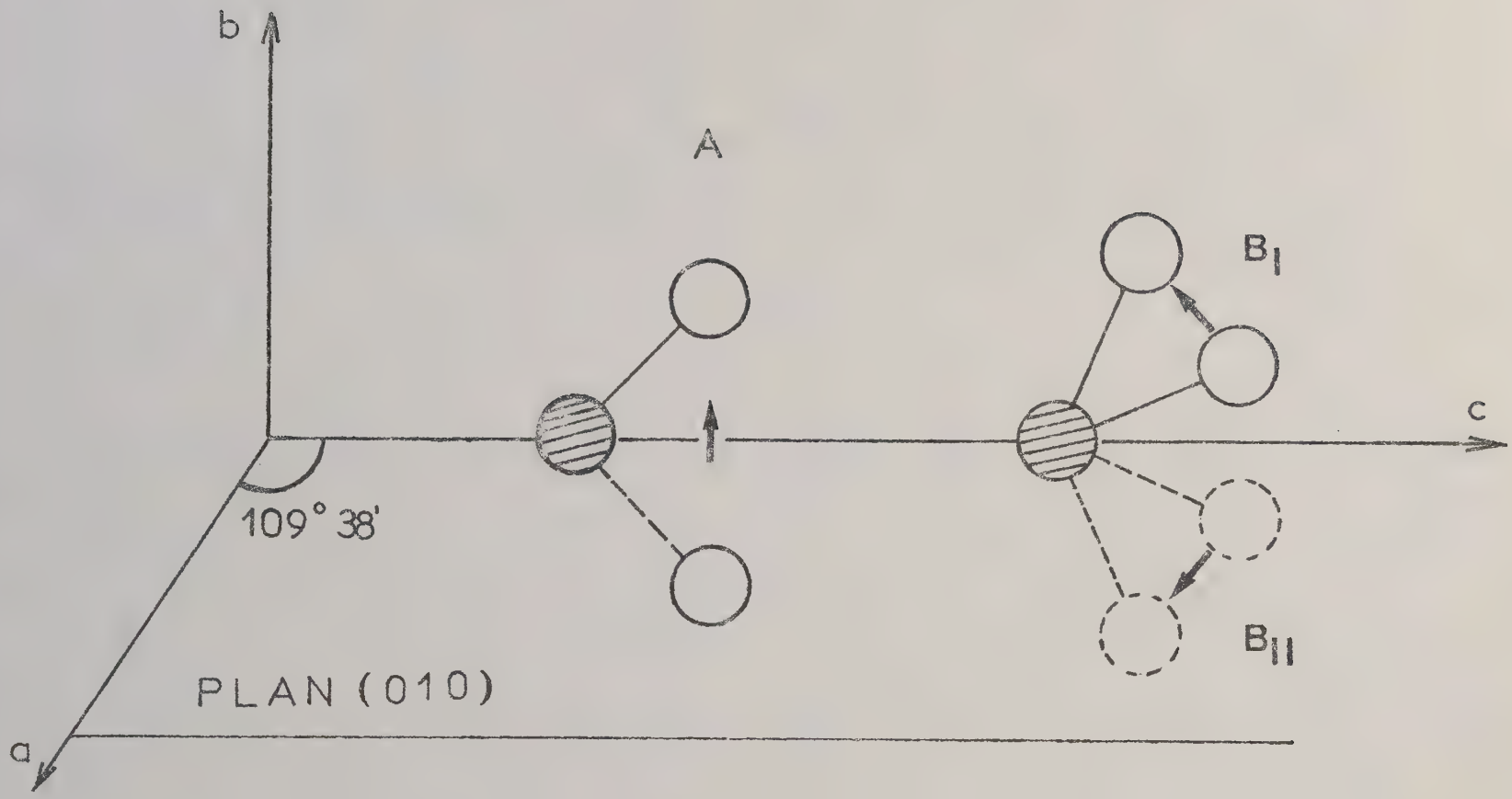



FIG 4

Les figures 3 a et 3 b indiquent la position des raies A et B pour différentes orientations du cristal. Le Hamiltonien de spin correspondant est :

$$H = \beta . H . g . S$$

et nous avons calculé les tenseurs de décomposition spectrale (g) associés aux raies A et B, dans le système d'axes (a, b, c') tel que

$$a = 100 \qquad b = 010 \qquad c' = a \wedge b$$

Les termes $g_i$ ont été ajustés aux valeurs expérimentales par une méthode de moindres carrés.

Dans le tableau I, nous donnons les valeurs propres ainsi que les directions des axes magnétiques que nous avons obtenus d'une part pour les raies A et B observées à la température ambiante, d'autre part pour les raies A, $B_I$ et $B_{II}$ observées à 80° K. Dans ce même tableau on peut lire également les valeurs moyennes de g que l'on peut comparer avec les résultats obtenus dans l'étude des poudres.

Interprétation :

Les valeurs principales de g sont presque identiques pour les trois raies A, $B_I$ et $B_{II}$ ; ceci confirme l'hypothèse faite antérieurement où nous avons attribué ces raies à la même espèce chimique. D'autre part les courbes d'anisotropie (fig. 3) suggèrent que la raie A doit être associée à un centre ayant la symétrie $C_s$. Quant aux axes magnétiques des centres $B_I$ et $B_{II}$ ils sont symétriques par rapport au plan de mircir cristallographique 010 (voir tableau I). Ceci nous conduit à proposer pour ces trois centres les orientations représentées sur la figure 4. Nous avons désigné chaque orientation par les mêmes lettres que les raies de résonance correspondantes (A, $B_I$, $B_{II}$).

Le dédoublement de la raie B peut alors s'interprèter si l'on suppose une réorientation du défaut entre les positions $B_I$ et $B_{II}$.

A la température ambiante, les sauts d'un site à l'autre sont très rapides et l'on n'observe qu'une raie B unique donnant au centre une apparente symétrie $C_s$. A 80°K, le mouvement est bloqué et les sites $B_I$ et $B_{II}$ deviennent séparément observables.

.../...

On observe également que les valeurs principales du tenseur $g_A$, à température ordinaire, tendent à prendre une valeur moyenne. Ce phénomène pourrait être également dû à des réorientations plus lentes dans le site ionique, entre les positions A, $B_I$ et $B_{II}$. Le mouvement, là encore, est bloqué à température ordinaire.

La figure (2 b) révèle en outre une variation de l'intensité relative des raies A et B par abaissement de température. Négligeant l'effet tunnel, nous désignerons par $E_A$ et $E_B$ les énergies d'orientation du défaut dans les positions A et B. Nous pouvons alors écrire que le nombre de centres $N_A$ ou $N_B$ dans les sites correspondant est de la forme :

$$N_x = n \exp (-E_x / k T).$$

Nous avons par conséquent à l'équilibre thermique :

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{\exp (- E_A / k T)}{2\exp (-E_B / k T)}$$

Comme le rapport $\frac{N_A}{N_B}$ des nombres de centres dans les sites A et B peut être évalué en déterminant le rapport d'intensité des raies de résonance (sur la figure 2 a pour T = 80°K), nous en avons déduit pour cette température la différence d'énergie entre les états orientés suivant A et B.

$$E_B - E_A = 8. 10^{-3} \text{ e V.}$$

Le calcul inverse fournit la valeur du rapport $\frac{N_A}{N_B}$ à la température ambiante. Le résultat obtenu :

$$\frac{N_A}{N_B} = 0,62$$

permet d'interprèter de manière satisfaisante le renversement d'intensité des raies A et B visible sur la figure (2 b) lorsque la température s'abaisse de 290°K à 80°K.

.../...

$KClO_4$

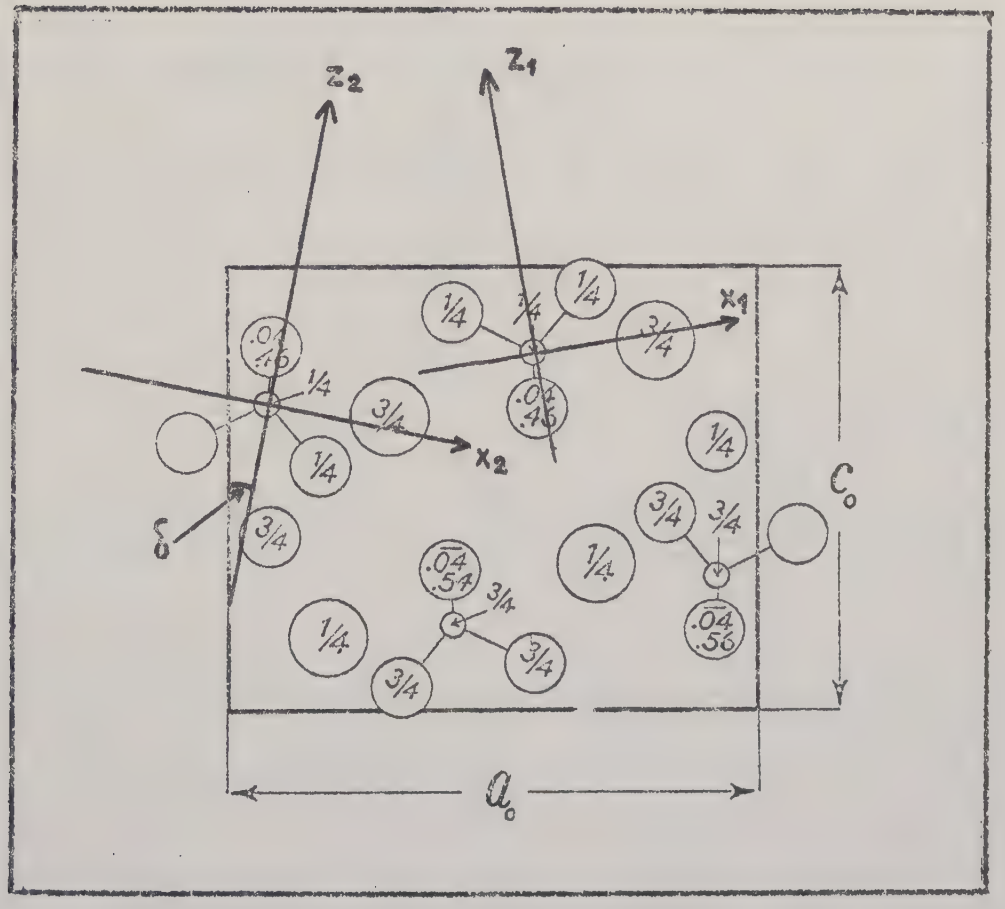



Figure 5

Maille cristalline du perchlorate de potassium
d'après Wyckoff - Projection sur le plan 101
Orientations de la molécule $O_3^-$
(l'axe $y_1$ est parallèle à (010)

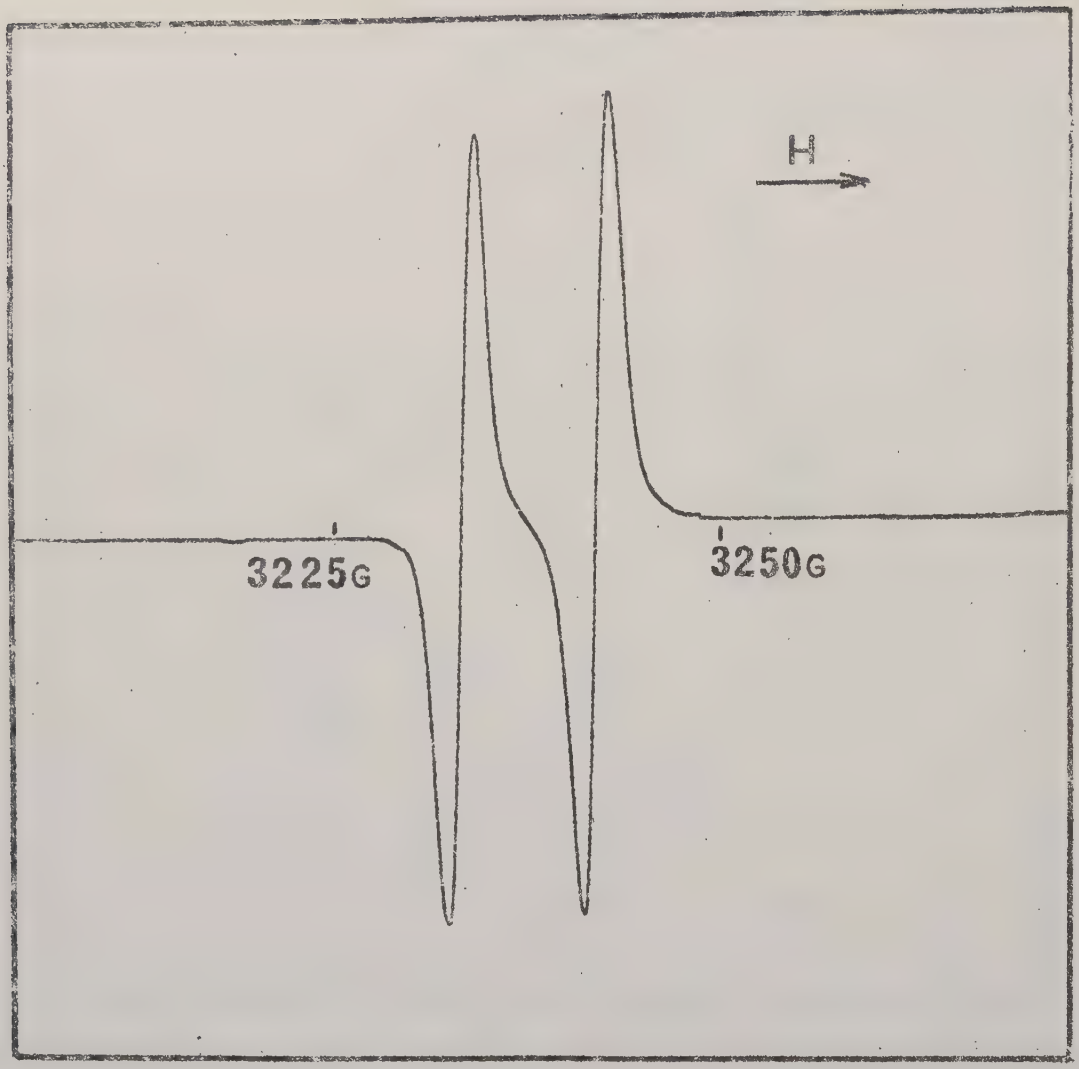



Figure 6

Signal R.P.E. de $O_3^-$ à 80°K dans $KClO_4$

$\vec{H}$ en orientation générale

b) Résultats expérimentaux dans $KClO_4$ irradié.

$KClO_4$ est orthorhombique(figure 5). Le groupe d'espace est P n m a, et les paramètres de la maille élémentaire valent respectivement :

$$a = 8,834 \text{ Å}$$

$$b = 5,650 \text{ Å}$$

$$c = 7,240 \text{ Å}$$

Un monocristal irradié aux rayons γ puis chauffé et blanchi aux U.V. donne un spectre R P E de $O_3^-$ qui, à 80°K est composé de deux raies bien résolues (figure 6).

On n'observe qu'une seule raie lorsque le champ magnétique H est :

- soit situé dans le plan [100]

- soit parallèle à l'axe b [ 010 ]

Le tableau II donne les valeurs principales du tenseur ainsi que la direction des axes magnétiques du défaut moléculaire dans un système d'axes $O\ X_1\ Y_1\ Z_1$ (figure 5). L'axe $OZ_1$ fait un angle $\delta = 14°$ avec la direction cristallographique [ 010 ]. Il est notable que cette valeur est très voisine de celle que Byberg et Coll. (7) ont obtenu pour $ClO_2$, une molécule ayant la même symétrie que $O_3^-$.

Les résultats expérimentaux montrent que l'ion $O_3^-$ conserve dans le réseau cristallin de $KClO_4$ la symétrie $C_s$ du site ionique d'origine. Les deux raies de résonance résultent de deux sites magnétiquement équivalents qui se correspondent dans le miroir cristallographique perpendiculaire à la direction 010 .

.../...

TABLEAU II

| | g | a | b | c |
|---|---|---|---|---|
| Site I | $g_{yy}$ = 2.0182 | 0 | I | 0 |
| | $g_{xx}$ = 2.0021 | 0.967 | 0 | + 0.255 |
| | $g_{zz}$ = 2.0115 | - 0.255 | 0 | 0.967 |
| Site II | $g_{yy}$ = 2.0182 | 0 | I | 0 |
| | $g_{xx}$ = 2.0021 | 0.971 | 0 | - 0.239 |
| | $g_{zz}$ = 2.0115 | 0.239 | 0 | 0.971 |

Valeurs principales de g et orientations des axes magnétiques de $O_3^-$ dans $KClO_4$ irradié aux rayons $\gamma$

c) Résultats expérimentaux dans $NaClO_3$ irradié.

La maille cristalline de $NaClO_3$ est cubique et a pour paramètre :

$$a = 6{,}555\ \text{Å}$$

Elle contient quatre molécules. Le groupe d'espace correspondant est $P.2_13$ avec un axe hélicoïdal. Le monocristal possède un pouvoir rotatoir notable exprimé en fonction de la longueur d'onde par la relation suivante : (8)

$$\rho = \frac{1{,}2374\lambda^2}{[\lambda^2-(0{,}09)^2]^2} - \frac{0{,}1355\lambda^2}{[\lambda^2-(0{,}185)]} - 0{,}123$$

où $\rho$ est exprimé en degrés/mm et $\lambda$ en microns. La valeur correspondante à 436 mu est: $\rho = 6°/mm$

Le signal de R P E du radical $O_3^-$ obtenu à partir d'un monocristal de $NaClO_3$ irradié aux rayons $\gamma$ puis chauffé et blanchi avec le rayonnement d'une lampe à mercure présente les caractéristiques d'un centre à symétrie axiale autour des axes ternaires du cristal.

En désignant par $\alpha$ l'angle entre l'axe magnétique du défaut et la direction du champ magnétique H, les valeurs de g sont alors reliées aux valeurs principales $g_{//}$ et $g_{\perp}$ par la relation :

$$g_\alpha^2 = g_{//}^2 \cos^2\alpha + g_{\perp}^2 \sin^2\alpha.$$

Le tableau III indique l'intensité relative des raies lorsque le champ magnétique est orienté parallèlement aux directions cristallographiques [100] [111] et [110], et lorsque le centre paramagnétique possède la symétrie axiale autour des axes ternaires du cube.

.../...

Les raies du spectre expérimental peuvent être décomposées pour les différentes orientations du champ H en composantes gaussiennes ayant les intensités relatives indiquées dans le tableau III.

TABLEAU III

| Orientation du champ H | 100 | 111 | | 110 | |
|---|---|---|---|---|---|
| Valeur de $\alpha$ pour g (111) | 55° | 0° | 70° | 35° | 90° |
| Intensités relatives de la raie observée. | 4 | 1 | 3 | 2 | 2 |

Les résultats de cette décomposition sont indiqués dans le tableau IV qui contient les valeurs obtenues pour g ainsi que les largeurs de raies en gauss donnant le meilleur accord avec les raies expérimentales.

TABLEAU IV

| H(orientations) | 100 | 111 | | 110 | |
|---|---|---|---|---|---|
| g calculé | 2.0105 | 2.0071 | 2.0112 | 2.0091 | 2.0119 |
| Largeur calculée (gauss) | 3,8 | 6,8 | 6,8 | 3,8 | 3,4 |

.../...

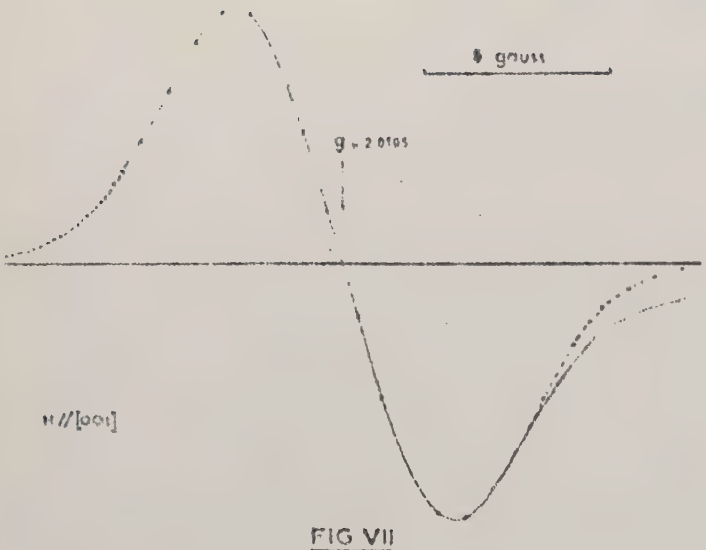



FIG VII

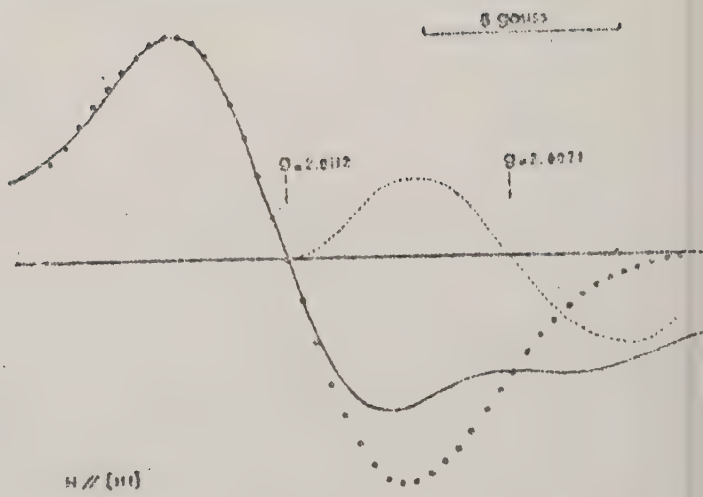



FIG VIII

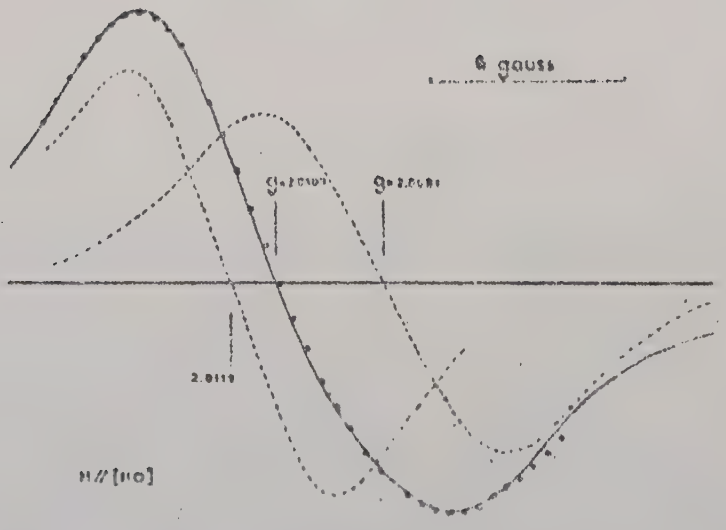



FIG IX

Décomposition du spectre expérimental de $O_3^-$ (trait plein) en composantes gaussiennes (trait discontinu) pour trois orientations du champ magnétique H : (001), (111) et (110).

La figure 7 établit la correspondance entre la raie calculée et la raie expérimentale obtenue lorsque H est parallèle à 001 . Pour cette orientation du champ magnétique, la raie est purement gaussienne et de dégénérescence 4 (tableau III) ; la déviation observée entre les deux courbes sur la figure 7 , notamment au niveau des ailes provient des raies résiduelles du radical $ClO_2$ incomplètement éliminées par le chauffage et le blanchîment optique du cristal. La figure 8 donne un autre cas de décomposition du spectre expérimental correspondant à l'orientation du champ magnétique : H // 111 . Pour cette orientation, le tableau III indique un spectre théorique constitué de deux raies dont les valeurs de g permettent de déterminer $g_{//}$ et $g_{\perp}$. Les valeurs obtenues sont :

$$g_{//} = 2,0071$$

$$g_{\perp} = 2,0112$$

En utilisant ces valeurs principales de g pour calculer $g_{35^o}$ et $g_{90^o}$, on constate un accord tout à fait satisfaisant avec les valeurs résultant de la décomposition du spectre expérimental en ses composantes gaussiennes(figure 9). L'hypothèse d'une symétrie axiale pour le centre $O_3^-$ dans le réseau de $NaClO_3$ se trouve donc ainsi justifiée.

Cette symétrie particulière du défaut moléculaire peut s'interprèter en le supposant animé de rotations rapides autour des axes ternaires de la matrice cristalline.

Si l'on suppose que l'ion a trois positions d'équilibre dans un site anionique, (figure 10) et si l'on désigne par x y et z un système d'axes liés à la molécule, la valeur moyenne du Hamiltonien entre ces trois positions peut s'exprimer par la relation :

$$H = (g_x \sin^2\alpha + g_z \cos^2\alpha)\, S_{//}\, H_{//} + \frac{1}{2}(g_x \cos^2\alpha + g_y + g_z \sin^2\alpha)\, S_{\perp}\, H_{\perp}$$

.../...

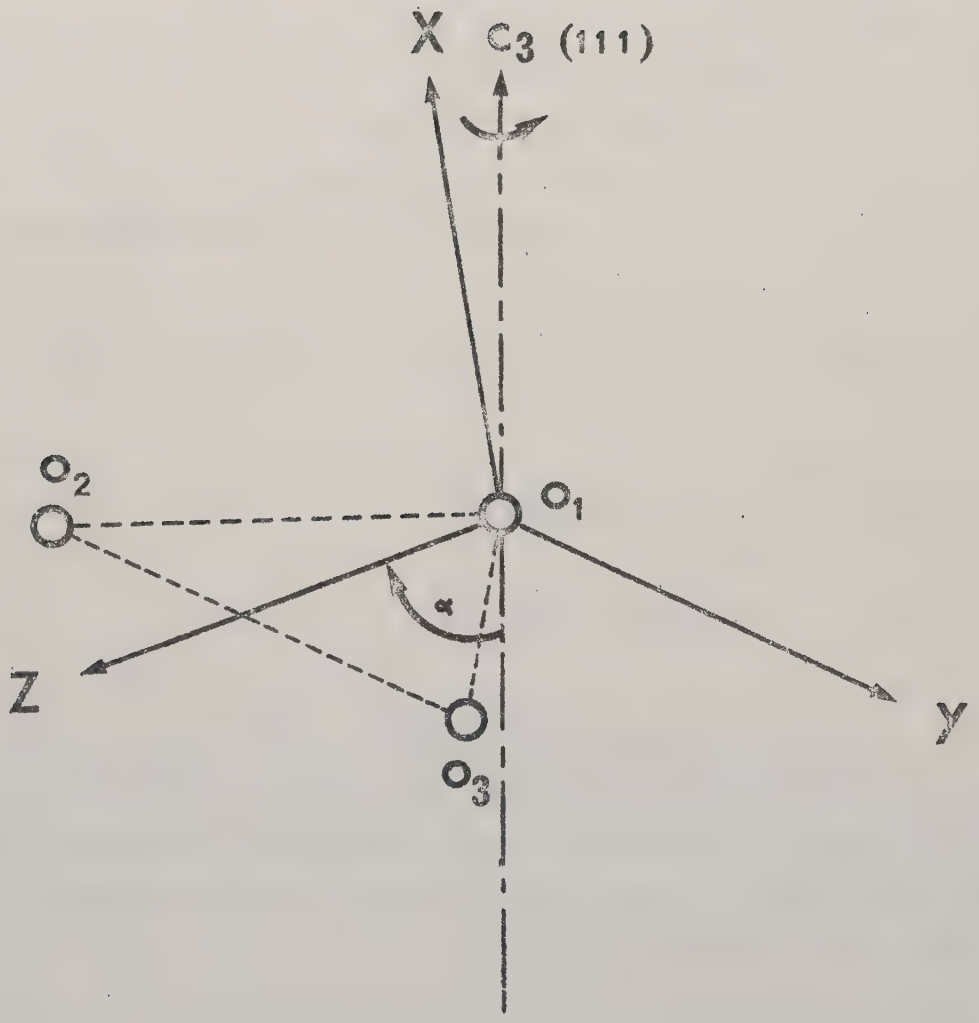



FIG. 10

dans laquelle $\alpha$ désigne l'angle entre l'axe Z de la molécule et les axes ternaires du cristal. La détermination de l'angle $\alpha$ demande de connaître les $g_{ii}$. Si l'on suppose que la molécule est peu influencée par le réseau, ces derniers sont voisins de ceux mesurés précédemment. En prenant pour les $g_{ii}$ les valeurs obtenues pour $O_3^-$ dans $KClO_4$, on trouve pour $\alpha$ une valeur voisine de 40° (figure 10). D'autre part, les valeurs de $\cos^2\alpha$ que l'on obtient en partant soit de la valeur de $g_{//}$, soit de $g_{\perp}$ sont respectivement 0,518 et 0,590. La cohérence satisfaisante de ces valeurs, justifie l'hypothèse de mouvements de réorientation de l'ion, à température ordinaire, entre trois positions d'équilibre.

A la température de l'azote liquide, la raie de résonance présente une structure ; le mouvement de l'ion est partiellement bloqué et l'on peut commencer à distinguer les douze sites distincts du centre dans le réseau cubique du cristal.

d) Interprétation générale des résultats de la R P E.

La symétrie de la molécule étant du type $C_{2v}$, soit z l'axe binaire correspondant, y un deuzième axe situé dans le plan des atomes et x le troisième axe perpendiculaire. Le problème est d'attribuer la valeur correcte $g_{ii}$ à chacune de ces directions. Nous allons montrer qu'une discussion semi-quantitative à partir du diagramme de configuration des orbitales moléculaires de Walsh (9), permet de lever l'indétermination. D'après Walsh la configuration fondamentale de l'ion $O_3^-$ est du type $^2B_1$ :

$$(1a_1)^2\ (1b_2)^2 (2a_1)^2\ (1b_1)^2\ (3a_1)^2\ (1a_2)^2\ (4a_1)^2\ (2b_2)^2\ (2b_1)^1\ (5a_1)^0 ..$$

Une représentation dans le modèle L C A O de l'orbitale $2b_1$ peut s'écrire :

$$|2b_1> = \mu\ |\ 2p_{x_\alpha}> + \nu\ \{|\ 2p_{x\beta_1}> + |\ 2p_{x\beta_2}>\}$$

.../...

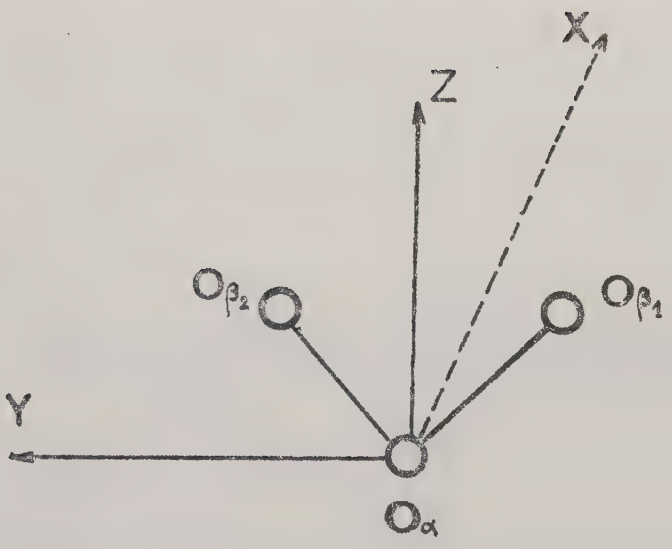



FIG 11

Schlick (5) a obtenu pour $\mu$ et $\gamma$ les valeurs 0,5 et 0,25 en étudiant la structure hyperfine de $O_3^-$ grâce à la présence de $^{17}O$.

Les notations utilisées sont illustrées sur la figure 11.

Les valeurs principales de g dans le système d'axes utilisés sont diagonales et déduites de la relation de Stone (10)

$$g_{ii} = g_e + 2 \sum_{n \neq p} \sum_{kk'} \frac{\langle \psi_p^k | l_i^k | \psi_n^k \rangle \lambda_k \langle \psi_p^{k'} | l_i^{k'} | \psi_n^{k'} \rangle}{\varepsilon_p - \varepsilon_n}$$

L'indice k est relatif aux noyaux et le terme $\varepsilon_p - \varepsilon_n$ représente l'écart en énergie entre l'état fondamental et l'état excité. $\lambda_k$ est la constante de couplage spin orbite.

Par conséquent la détermination des termes $g_{xx}$ $g_{yy}$ et $g_{zz}$ nécessite d'après la théorie des groupes le calcul des éléments de matrice :

$$\langle 1a_2 \mid l_x \mid 2b_1 \rangle$$

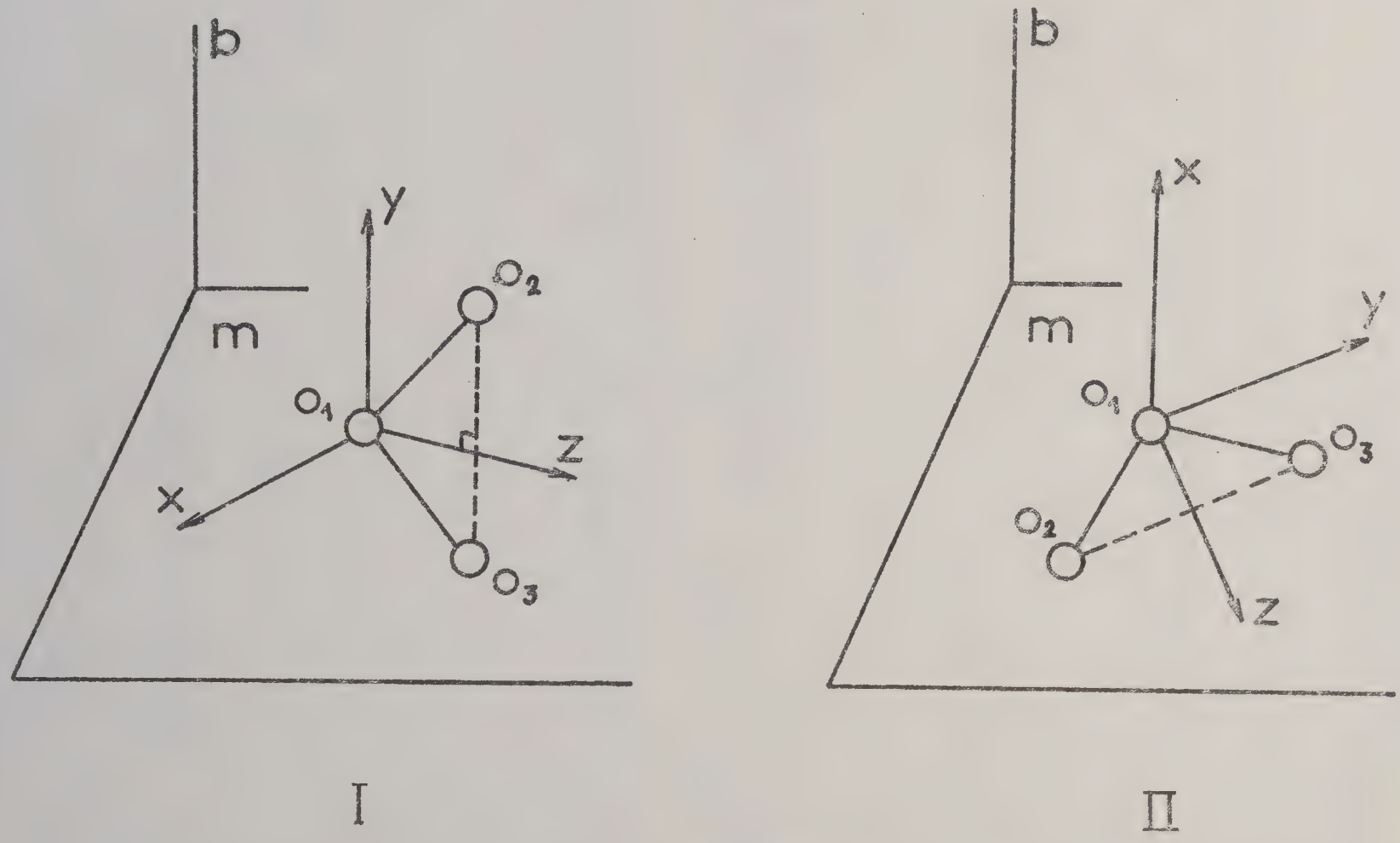
$$\langle 2b_2 \mid l_z \mid 2b_1 \rangle$$

$$\langle 3b_2 \mid l_z \mid 2b_1 \rangle$$

La seule orbitale de type $a_2$ est :

$$|a_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( | 2 p_x \beta_2 \rangle - | 2 p_x \beta_1 \rangle \right)$$

.../...




I II

FIG. 12

Le premier élément de matrice s'annule donc, ce qui conduit à l'identification :

$$g_{xx} = g_e$$

De même, les orbitales ayant la symétrie $b_2$ sont $|1b_2\rangle$, $|2b_2\rangle$ et $|3b_2\rangle$. Les deux premières contribuent à donner un $\Delta g_{zz} > 0$ et la troisième un $\Delta g_{zz} < 0$ ; toutefois, le niveau $|2b_2\rangle$ est très voisin de $|2b_1\rangle$ et par conséquent le second élément de matrice est prédominant ; on a donc encore $\Delta g_{zz} > 0$.

L'étude de $g_{yy}$ s'effectue de manière identique en considérant les éléments de matrice :

$$\langle a_1 | l_y | 2b_1 \rangle$$

Seule l'orbitale $|5a_1\rangle$ donne une contribution négative dont il résulte que $\Delta g_{yy} > 0$.

En conclusion, à l'axe moléculaire x doit correspondre la valeur expérimentale de g la plus voisine de l'électron libre tandis que, aux axes y et z sont associées des valeurs $g_{yy}$ et $g_{zz}$ supérieures à $g_e$.

Les résultats expérimentaux obtenus en R P E ne permettent pas à eux seuls d'orienter la molécule $O_3^-$ dans la matrice cristalline.

Examinons par exemple la situation correspondant à la raie A observée dans K $ClO_3$ (figure 4). Le fait qu'à cette raie corresponde une orientation pour laquelle les directions des axes moléculaires sont invariants dans le miroir cristallographique conduit à effectuer un choix entre les deux positions indiquées sur la figure 12. (miroir perpendiculaire ou parallèle au plan de la molécule).

.../...

Pour H // 010 , on trouve expérimentalement $g_b$ = 2,0180 ce qui, d'après l'analyse antérieure élimine la situation n°II (figure 12), car on devrait trouver :

$$g_b = g_x = 2{,}0023.$$

Cette remarque justifie le choix des axes moléculaires que nous avons adopté dans la présentation des résultats expérimentaux (Tableau I). Nous verrons par ailleurs que ce choix est en accord avec les résultats observés en optique.

## IV. - ABSORPTION OPTIQUE.

### a) Absorption dans le domaine du visible, dans le chlorate de potassium.

L'étude de l'absorption optique a été effectuée sur des lames [001] ; dans un tel plan, les lignes neutres coïncident avec les directions cristallographiques a [100] et b [010]. Les lames cristallines ont été irradiées aux rayons X ou γ puis blanchies optiquement. Dans ces conditions, le cristal ne contient plus que les centres paramagnétiques $O_3^-$ et $Cl_2^-$ (4).

$Cl_2^-$ est caractérisé par une bande d'absorption intense de sommet 320 mμ (4).

$O_3^-$ absorbe vers 445 mμ (11).

Les deux bandes d'absorption sont bien résolues et peuvent être étudiées séparément. Les figurent 13 a et 13 b montrent pour les deux polarisa-

.../...

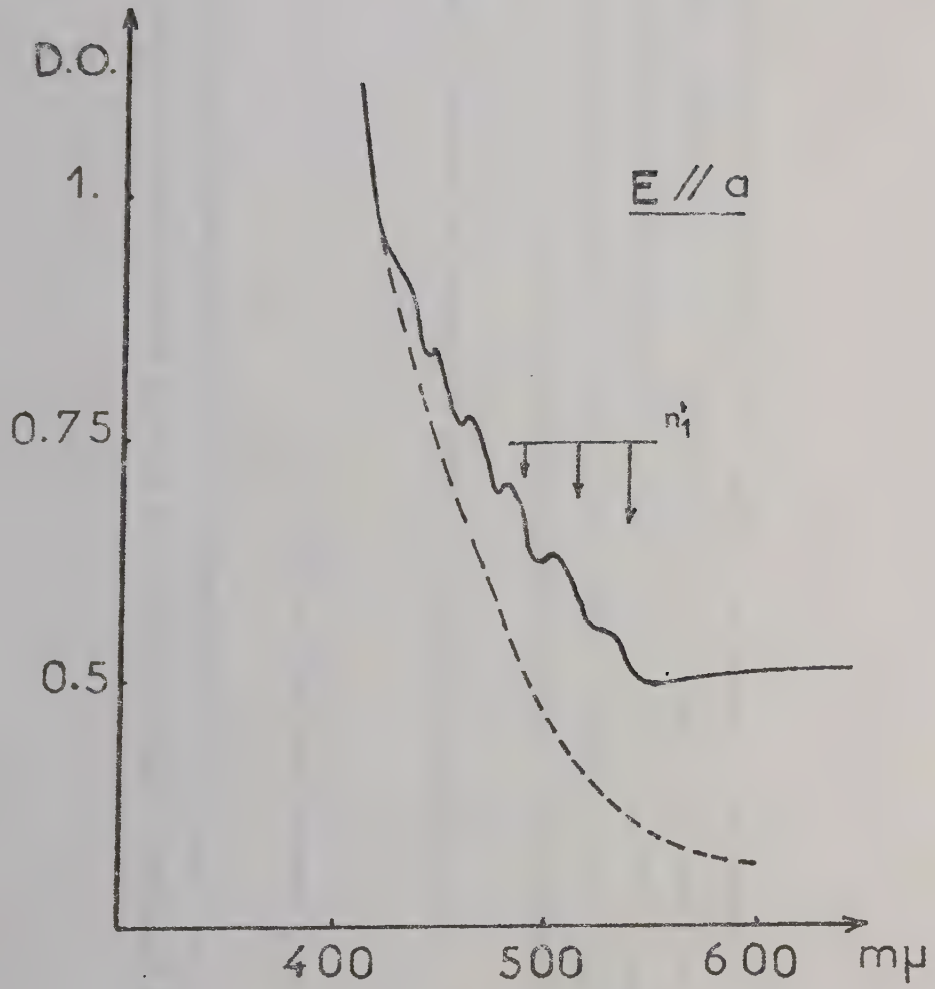



FIG 13a

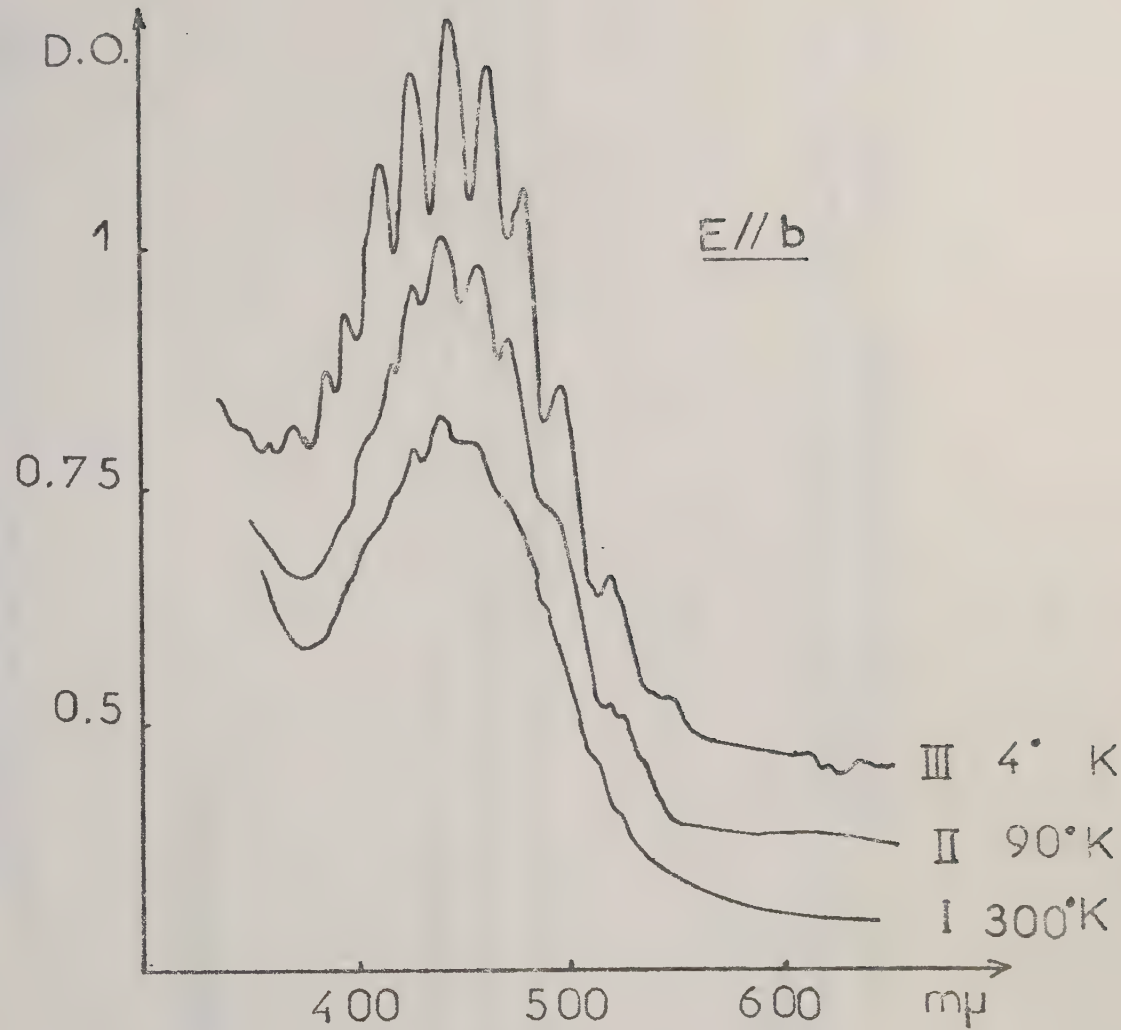



FIG 13b

tions de la lumière E // a et E // b, les portions de spectre comprises entre 400 mμ et 500 mμ.

La bande d'absorption de $O_3^-$, observée lorsque E // b présente une structure vibrationnelle d'autant mieux résolue que la température est plus basse (figure 13 b).

Dans le même domaine spectral, mais pour E // a, la densité optique est beaucoup plus faible (figure 13 a) et une structure vibrationnelle moins importante peut également être observée sur la "queue de bande" relative au défaut moléculaire $Cl_2^-$ . La transition correspondante pour la bande associée à ce dernier centre est du type $\Sigma_u \rightarrow \Sigma_g$ ; elle a été étudiée par Fayet et Coll (11).

b) Dans le perchlorate de potassium.

Le dichroïsme que nous venons de décrire dans K $ClO_3$ peut également être observé dans K $ClO_4$ sur une lame cristalline (100) ayant subi les mêmes traitements que ceux décrits précédemment (figure 14). Au voisinage de 420 mμ et pour E // b, on observe une forte bande d'absorption ayant une structure vibrationnelle qui devient plus apparente par abaissement de température.

Lorsque E // c, le cristal n'absorbe plus au voisinage de 420 mμ et l'on n'observe comme dans K $ClO_3$ que la queue de bande du centre $Cl_2^-$.

c) Dans le chlorate de sodium.

La symétrie cubique du réseau de Na $ClO_3$ s'oppose à la mise en évidence d'un dichroïsme de l'absorption optique pour différentes polarisations de la lumière mais la bande attribuée à $O_3^-$ vers 420 mμ est bien observable ; c'est même la plus anciennement connue (12) car les études antérieures n'ont pas été faites en lumière polarisée. La structure vibrationnelle de la bande est également visible.

.../...

TABLEAU V

| | E // a | E // b |
|---|---|---|
| A | 0 | $n_A$ |
| B | $0.36n_B$ | $0.31n_B$ |
| A + B | $0.36n_B$ | $n_A + 0.31n_B$ |

Distribution relative des espèces A et B

dans les sites I et II.

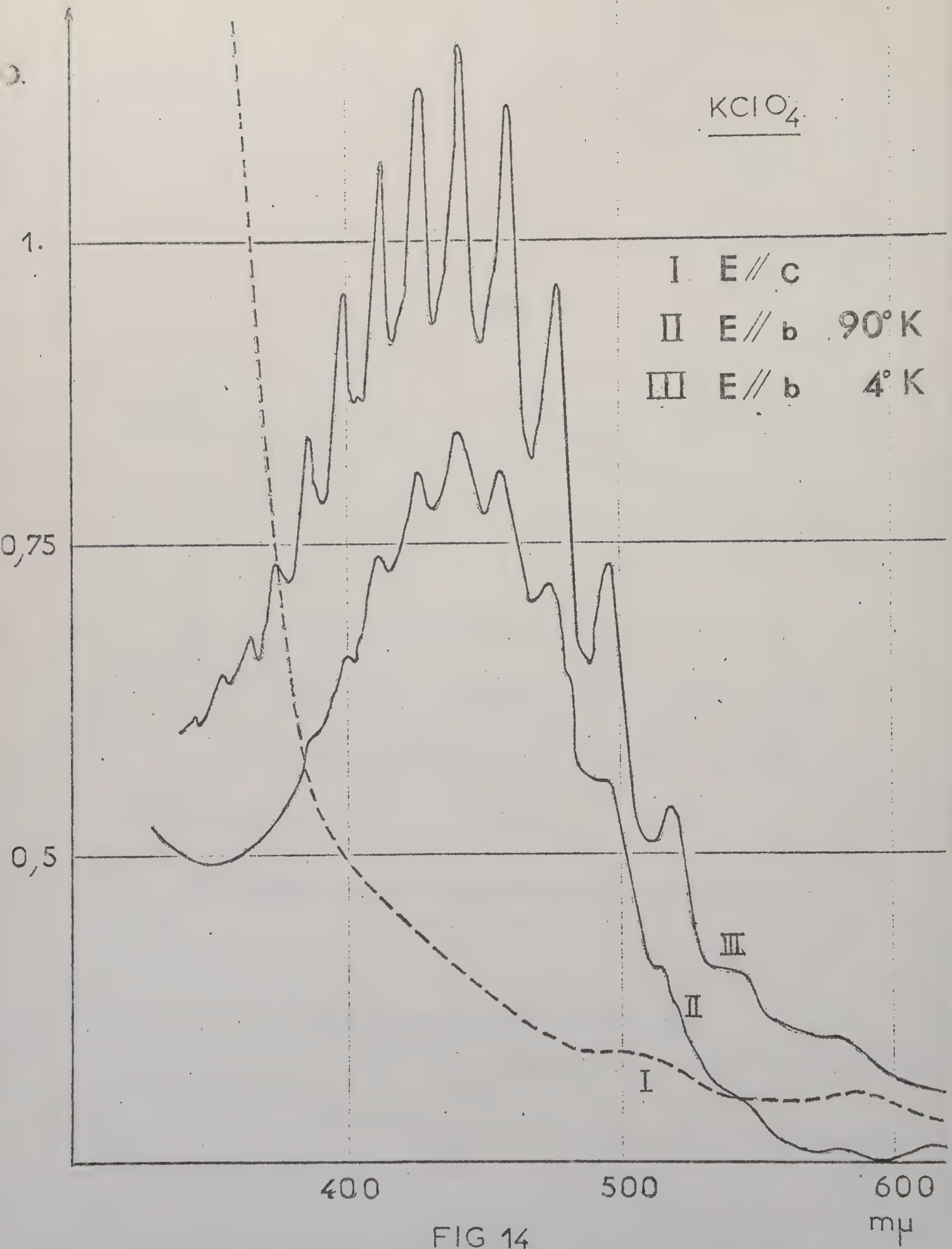



FIG 14

## V. - DISCUSSION DES SPECTRES OPTIQUES.

### a) Domaine visible :

D'après Walsh (9), la transition dipolaire électrique de plus faible énergie d'une molécule de symétrie $C_{2v}$ telle que $O_3^-$ est du type : $^2B_1 \rightarrow {}^2A_2$ avec un moment dipolaire électrique correspondant orienté suivant l'axe $\vec{y}$ de la molécule (figure 14).

Pour un nombre n de centres absorbants, la densité optique est proportionnelle à $n \cos^2 (\vec{y},\vec{E})$ si $\vec{E}$ est le champ électrique de l'onde lumineuse absorbée.

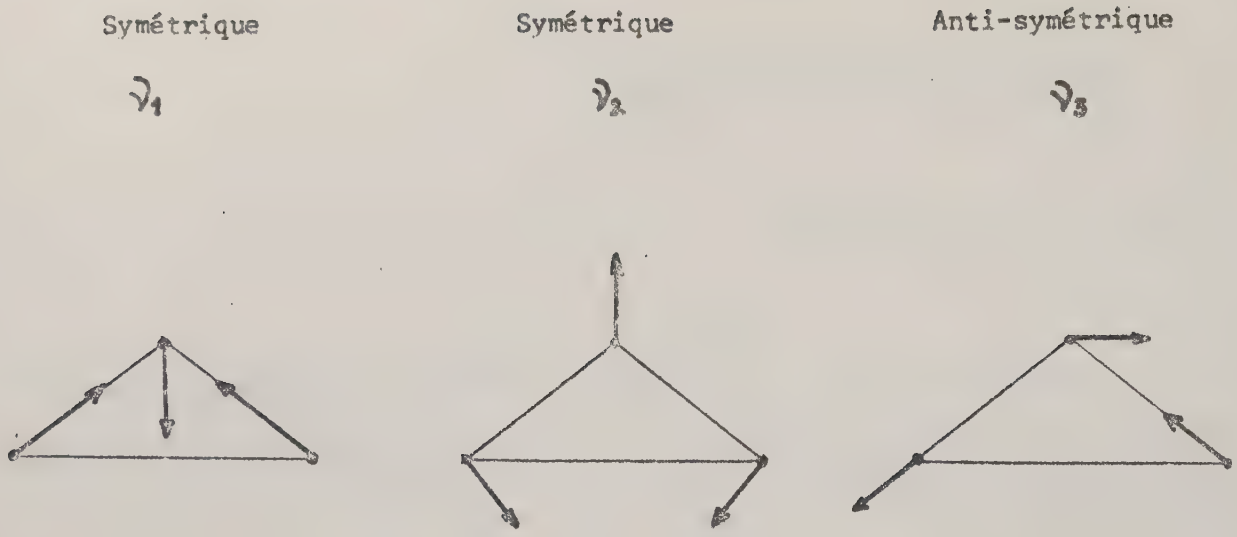
En utilisant les résultats de la R P E résumés dans le tableau I, on peut à partir de la relation précédente, évaluer la contribution spécifique des sites A, $B_I$ et $B_{II}$ à l'absorption totale.

Le tableau V donne les résultats du calcul de l'expression : $D.O. = n \cos^2 (\vec{y}, \vec{E})$ dans les deux états de polarisation de la lumière : E // a et E // b pour les sites observés dans un monocristal de $K ClO_3$. Les valeurs théoriques de la densité optique sont en bon accord avec l'intensité des bandes d'absorption. D'autre part, elles montrent que pour E // $\vec{a}$, la structure hyperfine observée sur la queue de bande de $Cl_2^-$ est due à l'ion $O_3^-$ en orientation $B_I$ ou $B_{II}$.

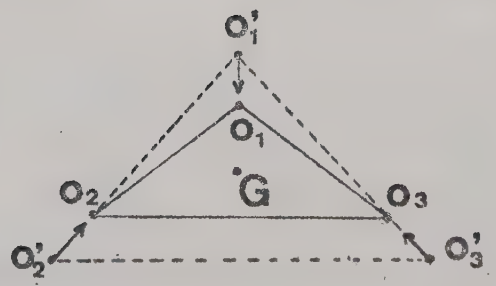
Nous avons vu en R P E qu'un seul site est observable pour $O_3^-$ dans $K ClO_4$.

Lorsque le vecteur champ électrique E de la lumière est parallèle à l'axe b (010) du cristal qui, nous l'avons vu, coïncide avec l'axe y de la molécule $O_3^-$, la transition $^2B_1 \rightarrow {}^2A_2$ est permise de sorte que pour cette polarisation de la lumière, on observe la bande d'absorption due à $O_3^-$.

.../...




a) Les trois modes vibrationnelles d'une molécule du type $C_{2v}$




b) Représentation de la molécule du type $C_{2v}$ dans l'état fondamental ($O_1$ $O_2$ $O_3$) et dans l'état excité ($O_1'$ $O_2'$ $O_3'$) d'après Walsh.

FIGURE 15

Lorsque E est parallèle à l'axe c (001), la transition est interdite et le défaut moléculaire n'absorbe pas ; ceci est conforme aux résultats expérimentaux (figure 14).

Etude de la structure vibrationnelle.

A la température de l'hélium liquide, les transistions électroniques permises peuvent s'écrire d'après Herzberg (13).

$$|^2B_1 > |0,0,0 > \rightarrow |^2A_2 > |\ n_1' ,\ n_2' ,\ 2n_3' >$$

où les nombres quantiques vibrationnels $n_1'$, $n_2'$ , $n_3'$ sont respectivement relatifs aux deux modes internes symétriques, et au mode antisymétrique de la molécule $O_3^-$. (figure 15 a).

En plus de ces modes internes, il peut exister un couplage avec des modes externes, et l'interprétation de la structure vibrationnelle ne peut se faire sans l'aide d'hypothèses supplémentaires.

Les arguments développés par Walsh, montrent que pour les molécules triatomiques à 19 électrons de valence, l'état électronique excité $^2A_2$ correspond à une configuration d'équilibre où l'angle de valence est diminué et où les liaisons sont plus grandes que dans l'état fondamental $^2B_1$. Cette situation est représentée sur la figure 15 b.

D'après le principe de Franck-Condon, lors de la transition électronique. les noyaux restent sur les positions qu'ils occupent dans l'état initial qui, à 4°K, est l'état vibrationnel $|0,0,0>$ de l'état $^2B_1$. On peut donc penser que le mode vibrationnel le plus couplé est le mode symétrique de "streching", ainsi que l'indique la figure 15 b.

Ceci est effectivement réalisé dans la molécule isoélectronique $ClO_2$, ainsi que le montrent les mesures en phase gazeuse de Coon (16). Dans $O_3^-$ nous nous sommes efforcés d'interpréter l'allure de la bande d'absorption, en supposant également un couplage à un seul mode.

Dans ces conditions la densité optique correspondant à la transition $^2B_1\ |0,0,0> \rightarrow {}^2A_2\ |n,0,0>$ est proportionnelle à $\frac{S^n}{n!}\ e^{-S}$ où S est le facteur de Huang-Rhys. Cette hypothèse permet de rendre compte de façon satisfaisante de l'intensité relative des premiers pics de la structure vibrationnelle en prenant S voisin de 6, ainsi que l'indique la figure 16 .

.../...

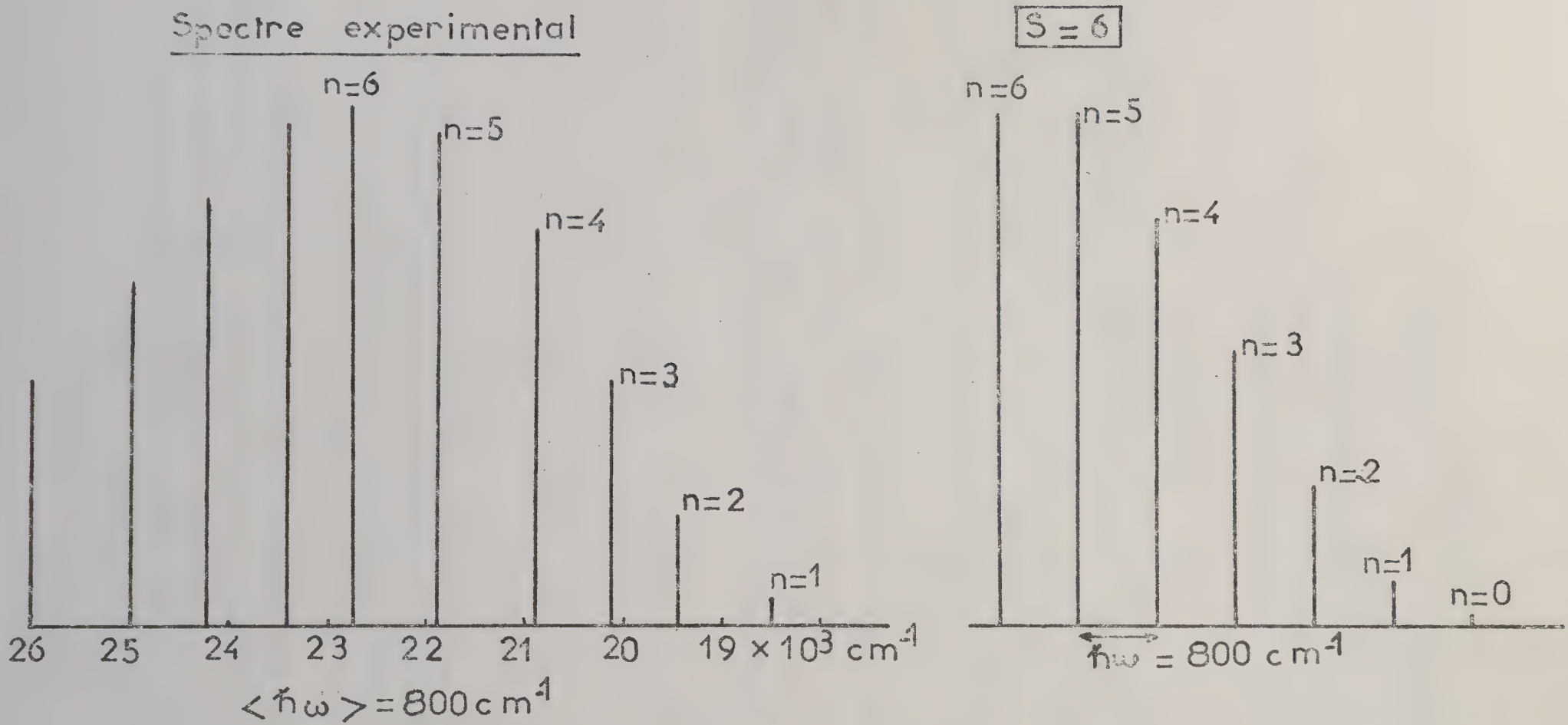

Spectre experimental
n=6
n=5
n=4
n=3
n=2
n=1
26
25
24
23
22
21
20
19 x 10³ cm⁻¹
<ħω> = 800 cm⁻¹
S = 6
n=6
n=5
n=4
n=3
n=2
n=1
n=0
ħω = 800 cm⁻¹

FIG 16

Ce résultat montre en particulier que la raie sans phonon a peu de chances d'être observée. Elle pourrait correspondre à la légère bosse située vers 17.800cm$^{-1}$ Le premier pic nettement observable correspondrait à la raie à un phonon. Nous pensons donc que la vibration symétrique dans l'état excité $^2A_2$ a une fréquence de 800 cm$^{-1}$ et que la transition purement électronique est située vers 17.800cm$^{-1}$.

b) Domaine infrarouge.

Les spectres des fig.17 et 18 sont dûs à Jumeau (14) et nous les avons interprétés dans le cadre de notre étude en comparaison avec les résultats antérieurs de l'absorption dans le domaine U.V.

Les spectres I.R. ayant ici encore été relevés en lumière polarisée, les bandes marquées I et II sur la figure 15 peuvent être attribuées à la vibration antisymétrique de l'ion $O_3^-$, compte tenu de son orientation dans le réseau.

Lorsque $\vec{E}$ // a, le spectre I.R. de la figure 17 observé sur K $ClO_3$ montre une bande faible vers 804cm$^{-1}$ (bande II en trait plein dans le spectre). Pour cette polarisation, l'axe y de la molécule $O_3^-$ est perpendiculaire au champ électrique de sorte que les sites tels que A (figure 4) ne contribuent pas à l'absorption. Par conséquent la bande peu intense observée doit être attribuée aux sites $B_I$ et $B_{II}$ qui, nous l'avons vu, contribuent comme $0{,}36n_B$ à la densité optique.

Lorsque E // b, (spectre en trait discontinu de la figure 17), on observe encore la bande II décrite précédemment avec une intensité presque identique, conformément à la valeur théorique calculée (O.D. = $0{,}31n_B$) due à la contribution des sites $B_I$ et $B_{II}$. Mais une bande supplémentaire apparaît dans le spectre à 816cm$^{-1}$ (bande I du spectre) que l'on peut attribuer à la vibration antisymétrique de $O_3^-$ dans les sites A. Pour cette polarisation, rappelons que le moment dipolaire de la transition est parallèle au champ électrique.

Jumeau a interprété les autres bandes du spectre en les attribuant à l'ion $ClO_2^-$ (15).

Dans K $ClO_4$, la bande due à $O_3^-$ est située à 816cm$^{-1}$ et on l'observe lorsque E // b (figure 18). Ici encore, pour E // c il n'y a pas d'absorption

.../...

$KClO_3$

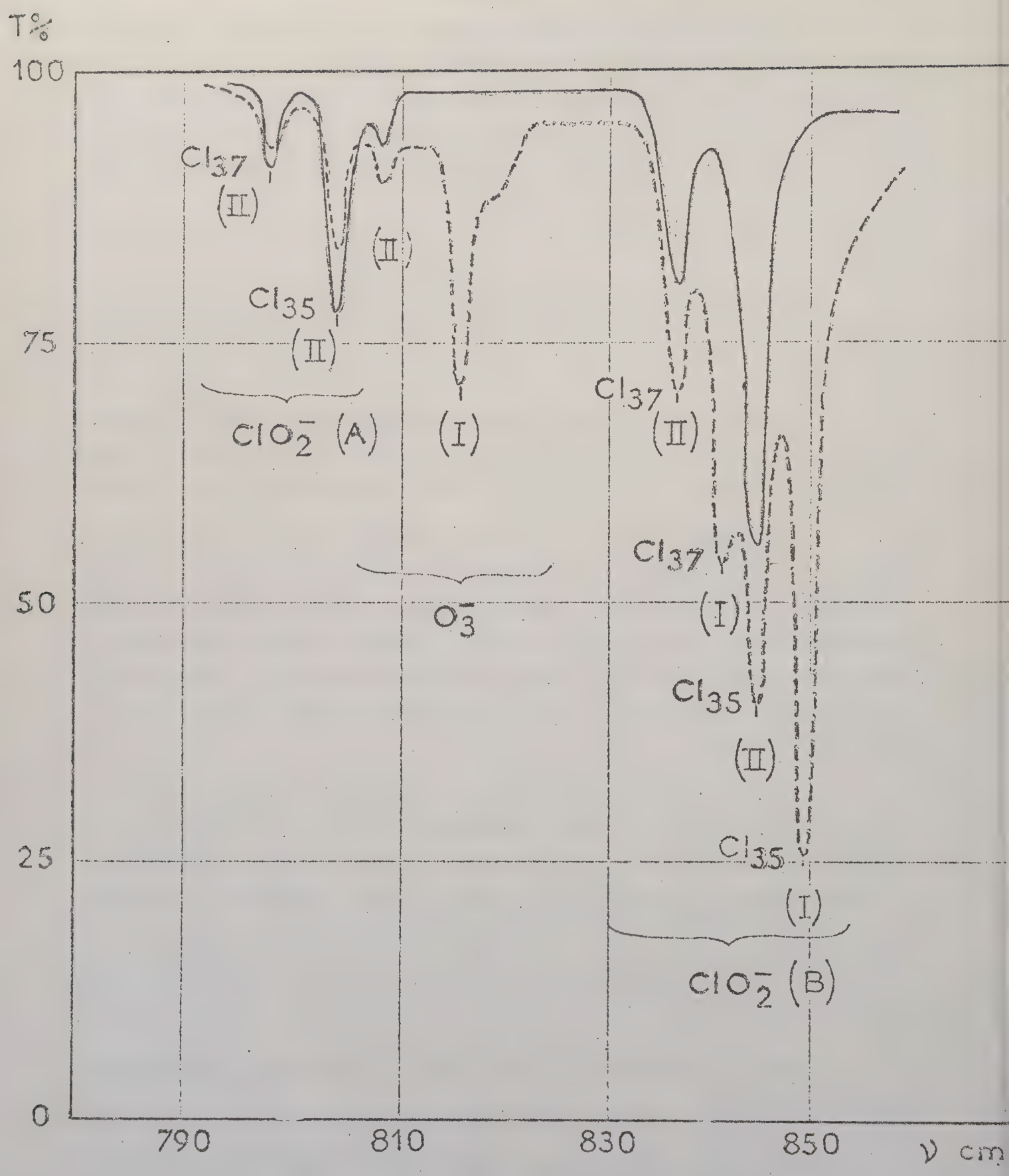

T%
100
75
50
25
0
790
810
830
850
ν cm
$Cl_{37}$ (II)
$Cl_{35}$ (II)
(II)
$ClO_2^-$ (A)
(I)
$O_3^-$
$Cl_{37}$ (II)
$Cl_{37}$ (I)
$Cl_{35}$ (II)
$Cl_{35}$ (I)
$ClO_2^-$ (B)

FIG 17

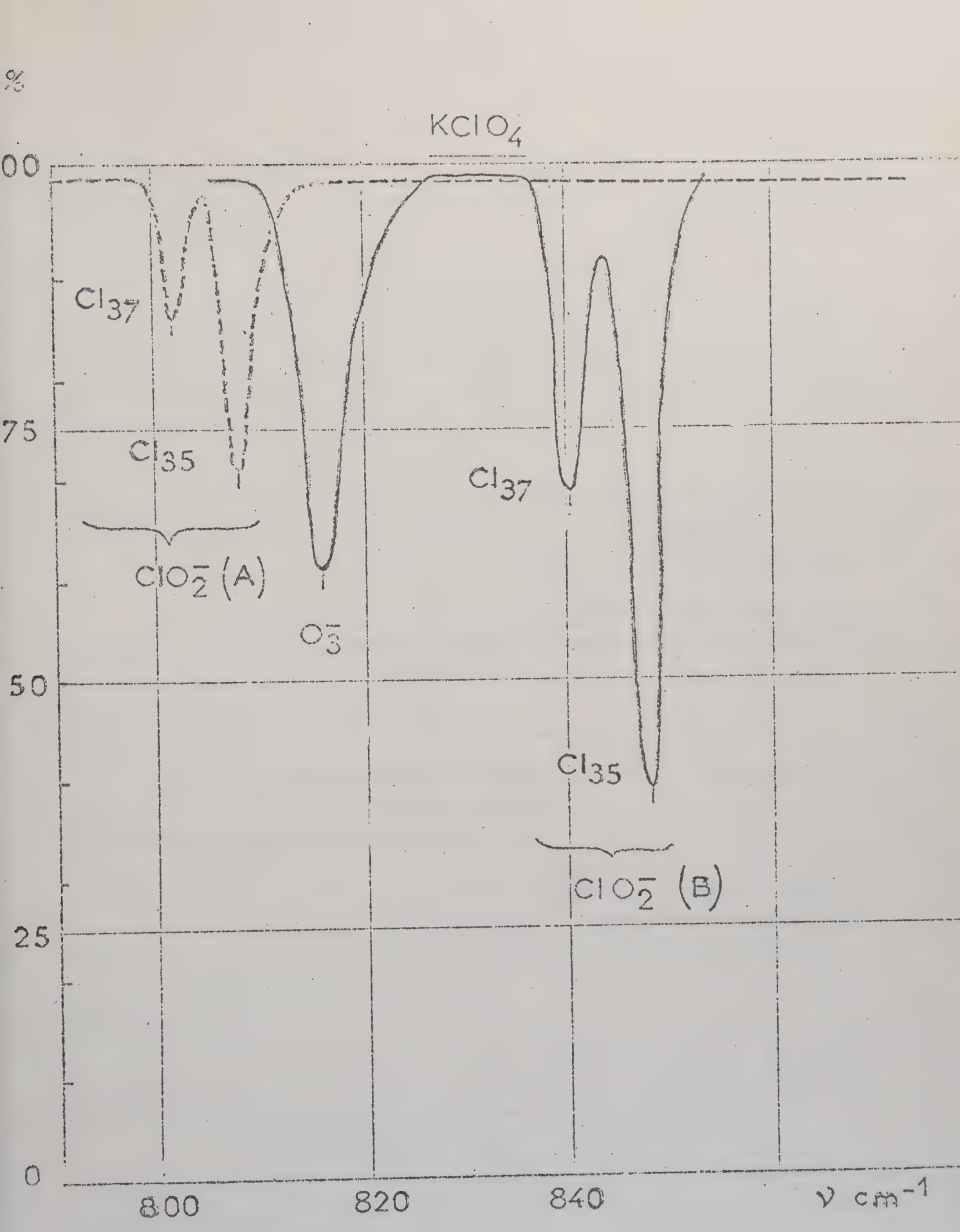

%
KClO4
00
75
50
25
0
Cl37
Cl35
ClO2- (A)
O3-
Cl37
Cl35
ClO2- (B)
800
820
840
ν cm-1

FIG 18

TABLEAU VI

| Tenseur g | $g_{xx} = 2,0077 \quad g_{yy} = 2,0112 \quad g_{zz} = 2,0112$ |
|---|---|
| Vibration antisymétrique dans l'état électronique $^2B_1$ | $804 < \nu < 816 cm^{-1}$ |
| Transition $^2B_1 \rightarrow {}^2A_2$ | Sommet de la bande : 445 mμ<br>Moment dipolaire : // y<br>Transition purement électronique : $18.520 cm^{-1}$ |
| Vibration symétrique dans l'état excité $^2A_2$ | $\nu$ Voisine de $800 cm^{-1}$ |

Résumé des résultats obtenus pour l'ion $O_3^-$ en R.P.E., Absorption infrarouge et absorption dans le visible.

conformément à l'orientation de l'axe $\vec{y}$ de la molécule qui porte le moment dipolaire électrique. Pour cette polarisation de la lumière, celui-ci est rigoureusement perpendiculaire à E.

En résumé, l'étude préalable de l'ion $O_3^-$ en R P E et en absorption optique, permet d'interprèter certaines raies du spectre infra-rouge des cristaux irradiés qui seraient dues au mode antisymétrique de $O_3^-$. Pour corroborer cette hypothèse Jumeau et Pariset ont montré que les ozonates en poudre absorbent dans un domaine spectral voisin de $800cm^{-1}$(2)

## CONCLUSION.

Le défaut moléculaire $O_3^-$ est l'un des produits stables de l'irradiation des chlorates et perchlorates. Son identification a été effectuée très tôt, mais peu d'études précises sur les propriétés de l'ion dans le réseau avaient été entreprises.

En R P E, les raies relatives à l'ion $O_3^-$, situées au voisinage de $g = 2$, sont confondues dans les cristaux bruts d'irradiation, avec celles de nombreux centres paramagnétiques. Nous avons déterminé les traitements qui permettent de détruire les espèces paramagnétiques autres que $O_3^-$. Nous avons pu alors préciser la direction des axes moléculaires dans la matrice cristalline et mesurer le tenseur de décomposition spectrale. Nous avons montré, qu'à température ordinaire, l'ion effectuait des mouvements de réorientation dans les sites ioniques du réseau des chlorates.

Les résultats obtenus en R P E sont conformes à la structure électronique prévue par Walsh, et permettent d'interprèter les spectres d'absorption visible et infra-rouge en lumière polarisée.

Les résultats obtenus, qui dépendent peu de la matrice cristalline, sont présentés dans le tableau VI. Si leur précision n'atteint pas celle des mesures en phase gazeuse, les renseignements obtenus sur l'ion $O_3^-$ constituent une amélioration importante par rapport à ceux résultant de l'étude des ozonates.

x

x x

# B I B L I O G R A P H I E


1. A. D. Mc LACHLAN, M.C.R. SYMONS and M.G. TOWNSEND
J. Chem. Soc. Part I - p. 952 - 1959

2. D. JUMEAU and C. PARISET
Communication privée

3. P. W. ATKINS, J.A. BRIVATI, N. DEEN, M.C.R. SYMONS and P. A. TREVALION
J. Chem. Soc. P. 4785 - 1962

4. J. C. FAYET
Thèse Orsay - 1968

5. S. SCHLICK
Chem. Phys. let. 4 n° 7 - p. 421 - 1969

6. W. G. WYCHOFF
Crystal Structures - John Wiley - New-York

7. J.R. BYBERG, S.J.K. JENSEN and L.T. MUUS
J. Chem. Phys. 46 - P. 131 - 1967

8. G. N. RAMACHANDRAN
Proc. Ind. Ac. Sc. Vol XXXIII n°5 Sec. A - 1951

9. A. D. WALSH
J. Chem. Soc. part II - P. 2266 - 1953

10. STONE
Mol. Phys. 6 p. 509 - 1963

11. J.C. FAYET and B. THIEBLEMONT
J. Phys. Colloque C4 - 1967

12. C. RAMASASTRY et S.B.S. SASTRY
Ind. J. Pure Appl. Phys. vol. 3 - p. 414 - nov 1965

13. G. HERZBERG
Molecular spectra and molecular struture III -
D. Van Nostrand Cie - New-York - 1966

14. D. JUMEAU and J.C. FAYET
C.R. Acad. Sc. Paris - 266 (B) p. 1614 - 1968

15. D. JUMEAU
J. Chimie Physique 67 n° 11 - p. 2065 - 1970

16. COON
Phys. Rev. n° 58 - p. 1264 - 1940

# C H A P I T R E  II

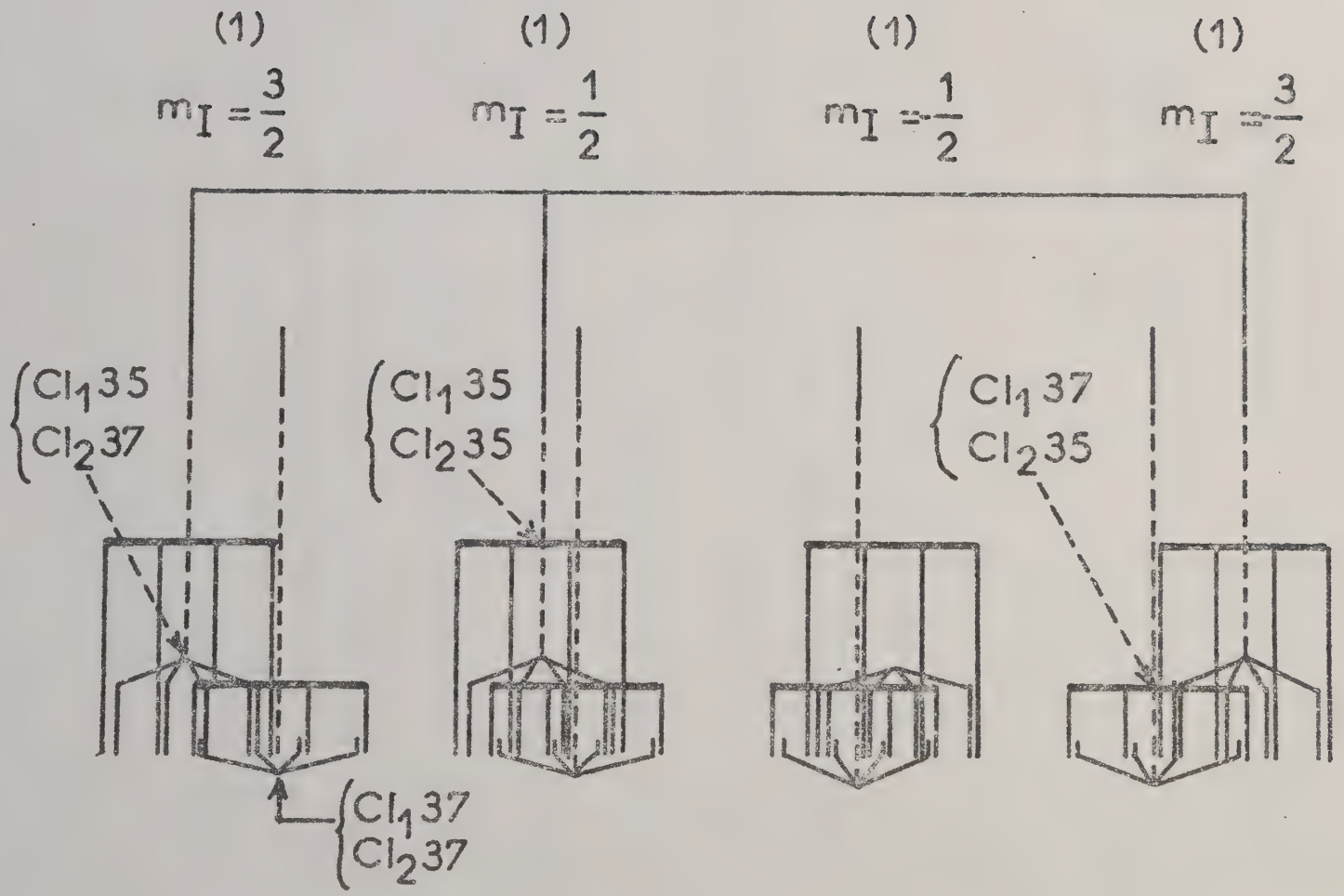
## ETUDE DU CENTRE PARAMAGNETIQUE A DEUX NOYAUX DE CHLORE DANS $KClO_3$ IRRADIE AUX RAYONS X.

---


| | | pages |
|---|---|---|
| I. - | Introduction ..... | 33 |
| II.- | Les modèles proposés ..... | 33 |
| III- | Cristallographie et plans d'études en optique ..... | 37 |
| IV.- | Résultats expérimentaux ..... | 38 |
| V. - | Etude du modèle moléculaire $Cl\text{-}ClO^-$ ..... | 40 |
| | Remarque sur le modèle $Cl\text{-}ClO_2^-$ ..... | 41 |
| VI.- | Interprétation des paramètres du Hamiltonien de spin ..... | |
| | a) Analyse du tenseur g de la molécule ..... | 42 |
| | b) le tenseur hyperfin ..... | 43 |
| VII- | Conclusion ..... | 46 |
| | Bibliographie ..... | 47 |


---

FIG 1


(1)
$m_I = \frac{3}{2}$
(1)
$m_I = \frac{1}{2}$
(1)
$m_I = -\frac{1}{2}$
(1)
$m_I = -\frac{3}{2}$
$Cl_1 35$
$Cl_2 37$
$Cl_1 35$
$Cl_2 35$
$Cl_1 37$
$Cl_2 35$
$Cl_1 37$
$Cl_2 37$

## I. - INTRODUCTION.

La première étude de $KClO_3$ irradié est due à Hasty et Coll (1). Les auteurs, présentant le spectre R.P.E. du cristal ont mis en évidence la structure hyperfine d'un centre paramagnétique à deux noyaux de chlore. La nature de ce centre ayant été très controversée, nous en avons poursuivi l'étude en précisant principalement l'absorption optique. Seules jusqu'à présent, des lames minces d'orientation [ 010 ] ont fait l'objet d'études optiques car les monocristaux épais de $KClO_3$ sont difficiles à obtenir. Grâce à des échantillons monocristallins suffisamment gros, nous avons pu examiner les autres plans cristallographiques. En utilisant la lumière polarisée, nous avons étudié l'absorption optique du centre à deux noyaux de chlore ce qui, sans lever totalement l'incertitude sur la nature exacte du défaut, apporte cependant quelques précisions sur un modèle qui fait encore l'objet d'hypothèses parfois contradictoires.

## II. - LES MODELES PROPOSES.

La structure hyperfine obtenue est représentée schématiquement sur la figure 1. Hasty définit le centre responsable comme un trou positif partagé entre deux sites anioniques voisins et lui attribue la structure $ClO\text{-}ClO_3^-$.

Dans des recherches postérieures, Atkins et Coll ( 2 ) proposent pour le défaut, l'association moléculaire $Cl\text{-}ClO_3^-$ ; Eachus et Coll (3) suggèrent le modèle $Cl\text{-}ClO_2^-$ et enfin Fayet ( 4 ) pense qu'il s'agit du groupement $Cl\text{-}ClO^-$. Ce dernier auteur est le seul qui précise les caractéristiques optiques du défaut en même temps que ses propriétés magnétiques. Toutes les autres suggestions ne reposent que sur des observations en R.P.E. et parmi celles-ci les plus précises sont fournies par Eachus qui détermine les tenseurs du Hamiltonien de spin (tableau I).

.../...

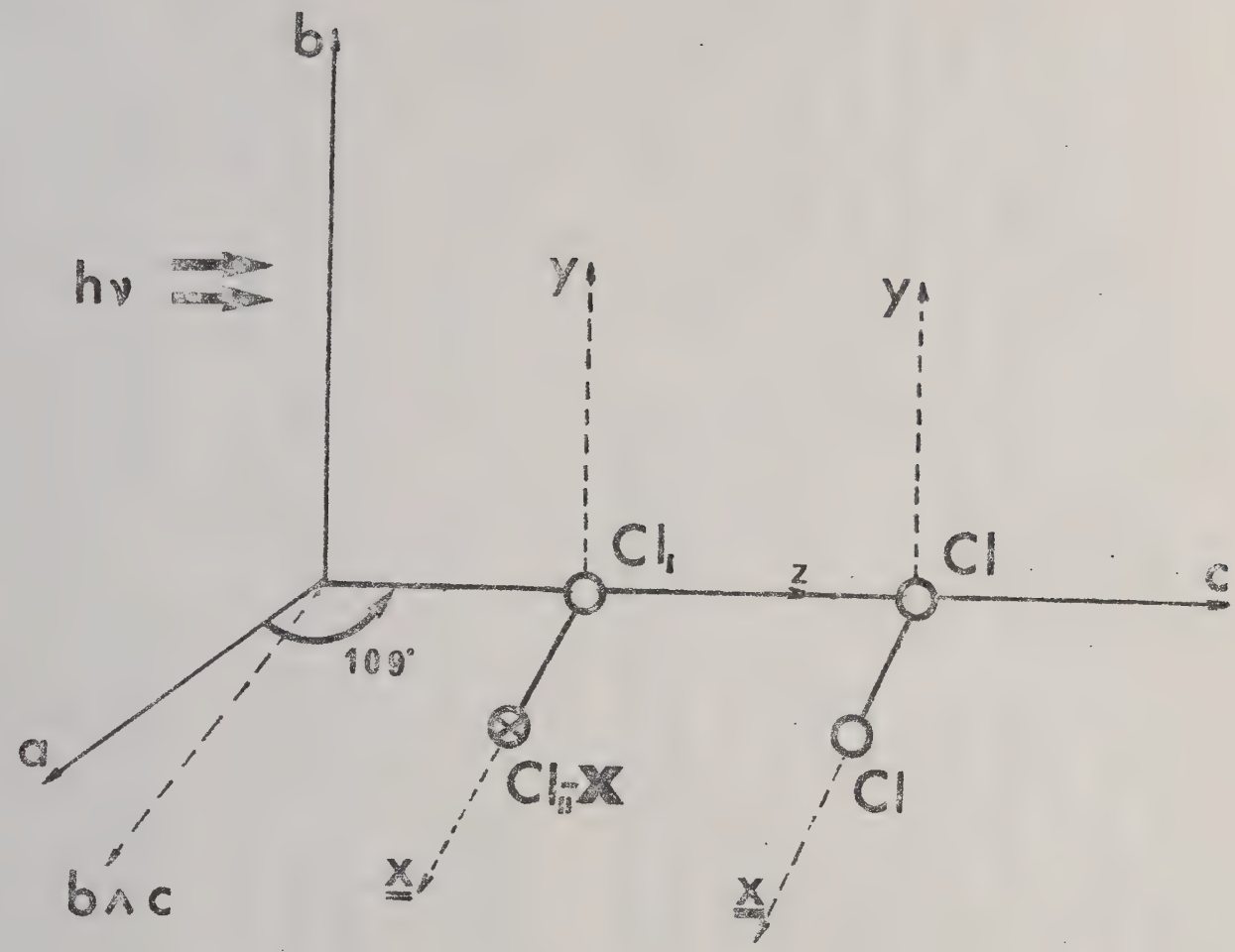



fig 2

TABLEAU I

| Valeurs propres de g | Directions des axes magnétiques | | |
|---|---|---|---|
| $g_{moyen}$=2,0127 | a | b | c' |
| $g_{xx}$ = 2,0022 | + 1 | - 0,03 | + 0,02 |
| $g_{yy}$ = 2,022 | + 0,02 | + 0,95 | ≠ 0,29 |
| $g_{zz}$ = 2,014 | + 0,36 | - 0,04 | + 0,96 |

Tenseur de décomposition spectrale et directions propres associées du centre à deux noyaux de chlore d'après Eachus et Coll ( 3 ). Le système d'axes utilisé est a, b, c' avec c' = a∧b.

Dans les premiers modèles proposés, le défaut est constitué par une espèce paramagnétique A dans un site anionique et contenant un atome de chlore. Cette espèce subit l'influence de l'anion $ClO_3^-$ le plus voisin dont l'atome de chlore contribue à donner une structure hyperfine supplémentaire. La figure 2 représente schématiquement le modèle dans la symétrie du réseau cristallin.

.../...

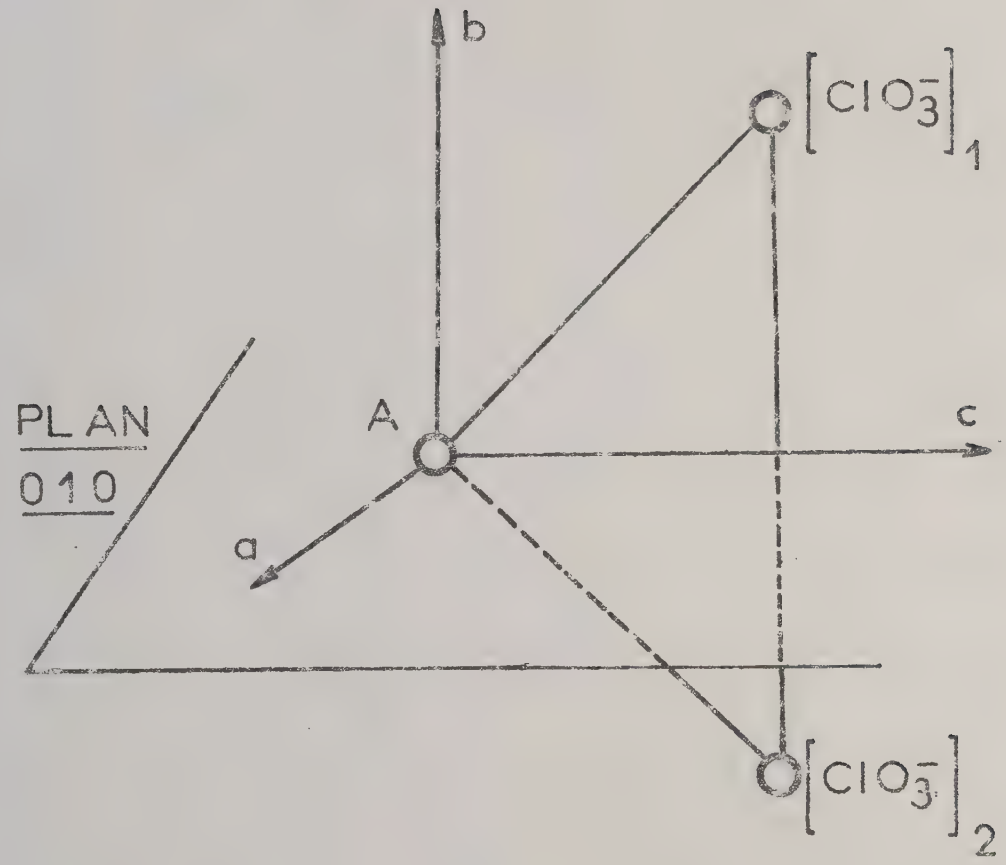



FIG. 3

Atkins a refuté le modèle proposé par Hasty en faisant remarquer que le défaut doit présenter essentiellement les caractéristiques magnétiques de l'espèce A. Or si A = ClO, l'état électronique fondamental de cette molécule est $^2\Pi_{3/2}$ et le blocage partiel du moment orbital entraîne des valeurs principales de g notablement différentes de celles de l'électron libre. Les valeurs expérimentales de g qui caractérisent le défaut restent très voisines de g = 2,0023 et sont par conséquent très éloignées de $g_{moyen}$ = 0,798 mesuré pour ClO en phase gazeuse ( 5 ).

Eachus de son côté ayant remarqué une grande analogie entre les valeurs des tenseurs g et hyperfins déterminés pour le défaut à deux chlore et celles relatives à la molécule $ClO_2$, en déduit que le défaut possède une structure du type $ClO_2$-$ClO_3^-$ .

Les résultats de Fayet se distinguent des précédents par une analyse partielle des propriétés optiques et photochimiques du centre. Cet auteur remarque qu'une lame de $KClO_3$ de plan [001] présente une bande d'absorption optique de sommet 460 mu lorsque la lumière est polarisée suivant l'axe a (100). Cette bande d'absorption disparaît lorsque l'on éclaire le cristal avec de la lumière de longueur d'onde $\lambda$ = 436 mu.

Simultanément les raies de résonance du centre à deux chlore disparaissent tandis qu'apparaissent les raies de résonance et une bande d'absorption optique caractéristiques de l'ion moléculaire $Cl_2^-$ (6 ).

Lorsque la lumière est polarisée suivant l'axe b (010) du cristal, aucun effet photochimique n'est observé. Fayet en déduit que l'axe optique du centre est perpendiculaire à l'axe b c'est à dire situé dans le plan [010] . Fayet a remarqué d'autre part qu'il n'existe pour ce centre que des orientations optiquement et magnétiquement équivalentes. Or le modèle d'Hasty comme ceux d'Atkins ou d'Eachus doivent nécessairement présenter une dégérescence d'orientation comme le montre la figure 3. On peut voir en effet que si A - $[ClO_3^-]_1$ est présent, il lui correspond le site A - $[ClO_3^-]_2$, symétrique dans le miroir 010 . Par conséquent, lorsque le champ magnétique est en orientation générale, les deux centres ne peuvent être magnétiquement équivalents que de manière accidentelle. Or les nombreux résultats obtenus sur les défauts moléculaires piégés en réseau rigide

.../...

révèlent que cette éventualité est peu probable.

Fayet en déduit que le centre possède nécessairement la symétrie $C_s$ des sites ioniques initiaux. Le modèle qu'il propose $(Cl\text{-}ClO)^-$ est localisé sur un seul site ionique, le plan de la molécule (ou son axe si elle est linéaire) étant parallèle au miroir cristallographique [ 010 ]. Les paramètres du Hamiltonien de spin et les directions des axes magnétiques sont indiquées dans le tableau II.

TABLEAU II

| Tenseur g | | | Tenseurs hyperfins en gauss | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $g_b$ | $g_c$ | $g_z$ | $A'_b$ | $A'_c$ | $A'_z$ | $A_b^2$ | $A_z^2$ | $A_a^2$ |
| 2,0245 | 2,0187 | 2,0025 | 0 | 0 | 90 | 0 | 0,7 | 13,2 |

[ Z// b Λ c ]

Tenseur g et tenseurs hyperfins du centre à deux noyaux chlore d'après Fayet ( 4).

---

Tel est le point des études effectuées à ce jour sur le centre paramagnétique à deux noyaux de chlore qui apparaît dans le réseau monocristallin de $KClO_3$ irradié aux rayons X ou γ. NOus nous sommes proposés de préciser la direction de l'axe optique du centre dans le plan cristallographique [010] . A cet effet,

.../...

$KClO_3$

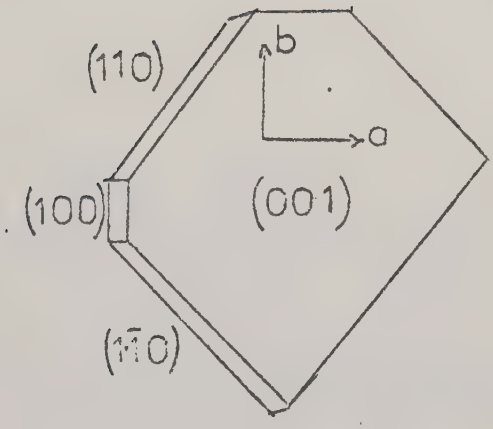



FIG 4 : faciés des lames cristallines

nous avons effectué des mesures d'absorption optique en lumière polarisée dans d'autres directions cristallographiques que celles qui sont permises lorsqu'on limite les observations à des lames minces naturelles de plan [001] .

## III. - CRISTALLOGRAPHIE, LIGNES NEUTRES ET PLANS D'ETUDES.

Nous avons déjà indiqué au chapitre I de ce travail les caractéristiques cristallographiques de $KClO_3$. Il est très difficile d'obtenir des monocristaux épais présentant une bonne transparence.

Nos monocristaux ont été obtenus à partir d'une solution saturée contenant des traces d'urée dont la présence favorise le développement des germes sans avoir d'incidence sur la pureté des échantillons obtenus.

La solution initiale saturée à 40°C est placée dans une étuve à température régulée ; elle fournit en un mois des monocristaux de plan [001] ayant trois à quatre centimètres de côté. Les lames obtenues dont le faciès est représenté sur la figure 4 sont d'autant plus claires donc favorables pour les mesures optiques qu'elles sont plus minces (épaisseur inférieure au millimètre).

Si l'on adopte un programme de croissance beaucoup plus long (environ quatre ou cinq mois), on obtient des lames cristallines ayant cinq ou six millimètres d'épaisseur mais qui ont perdu une grande partie de leur domaine transparent par inclusion de "neiges" ou déformation de surface. Les maclages sont également très fréquents (37).

Par évaporation lente il est également possible d'obtenir des cristaux épais de qualité optique plus ou moins bonne.

Nous avons pu cependant tailler des lames parallèles aux plans [100] et [010] . Après polissage, ces dernières présentaient une qualité optique satisfaisante.

.../...

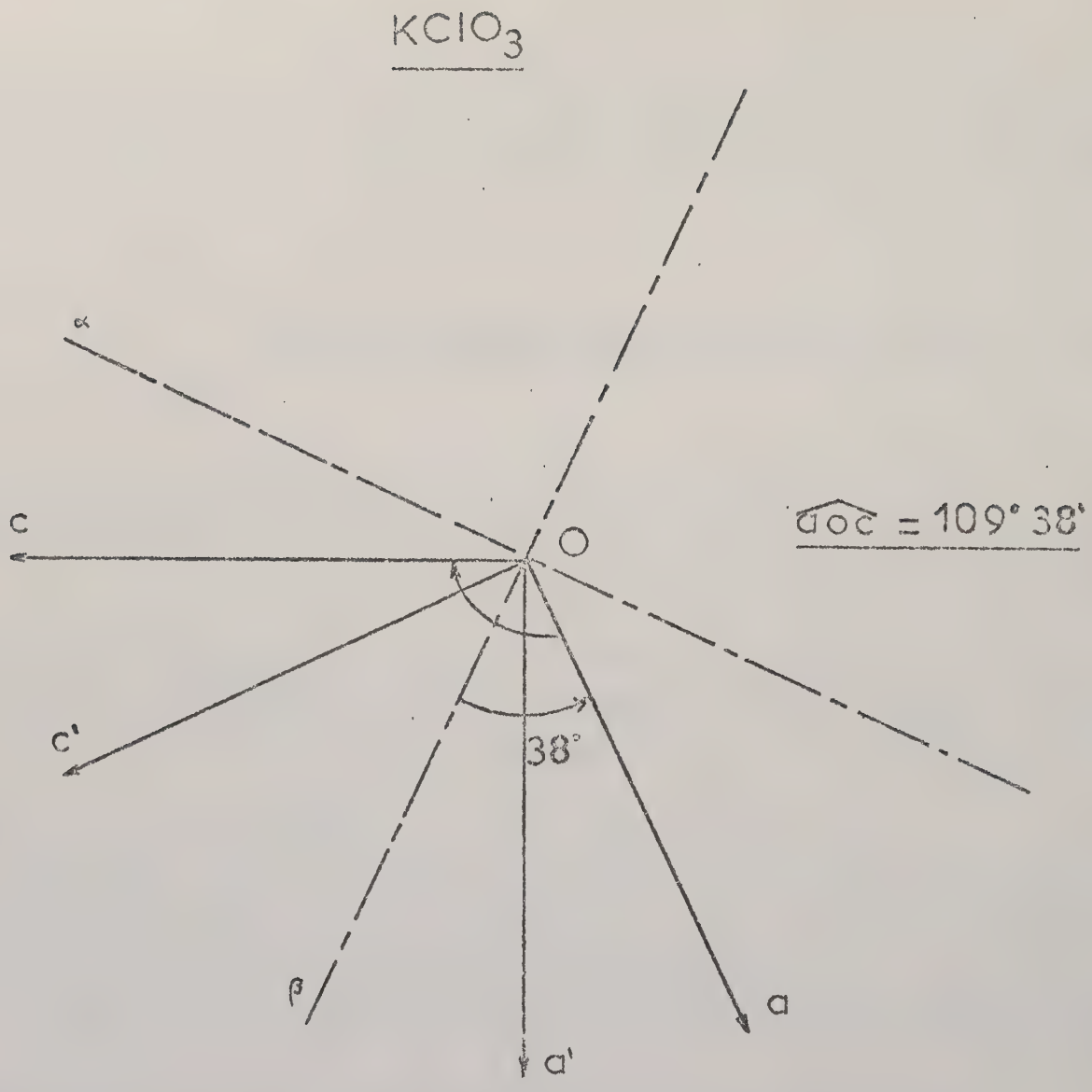



FIG. 5

Orientation des lignes neutres (Oα et Oβ) par rapport aux axes cristallographiques a et c d'une lame de $KClO_3$ parallèle au plan (010).

Les lignes neutres du plan [100] sont les axes cristallographiques b et c. Celles du plan [010 ]sont représentées sur la figure 5.

Les lames étaient soigneusement orientées, soit à l'aide des arêtes naturelles, soit à l'aide du microscope polarisant et nous avons relevé pour chacune d'elles, les spectres d'absorption après irradiation, pour les deux directions de polarisation correspondant aux lignes neutres.

## IV. - RESULTATS EXPERIMENTAUX.

La bande d'absorption du centre à deux noyaux de chlore dont le sommet est à 460 mμ, se confond en général avec celle du centre $O_3^-$ de sommet 445 mμ, étudiée au chapitre I.

Lorsque l'on éclaire le cristal avec de la lumière de longueur d'onde $\lambda$ = 436 mμ, le centre à deux noyaux de chlore disparaît totalement, alors que $O_3^-$ n'est pas affecté. Par suite, la diminution de la densité optique observée à 460 mμ, après blanchîment, est due à la disparition du centre à deux noyaux de chlore.

Si $\vec{p}$ est le moment dipolaire du centre, $\vec{E}$ l'orientation du vecteur lumineux, pour une lame donnée, la diminution de la densité optique, $\Delta h$, est proportionnelle à $n \cos^2 (\vec{E}, \vec{p})$, où n est le nombre de centres qui étaient contenus initialement dans la lame.

Par suite, en étudiant l'absorption optique de lames [ 001] ; [ 100 ] et [ 010 ] il est possible de déterminer les rapports des projections de $\vec{p}$ sur la direction des lignes neutres : (a,b) ;(b,c) et ($\alpha$,$\beta$).

Les spectres obtenus sont représentés sur les figures 6 et 7.

.../...

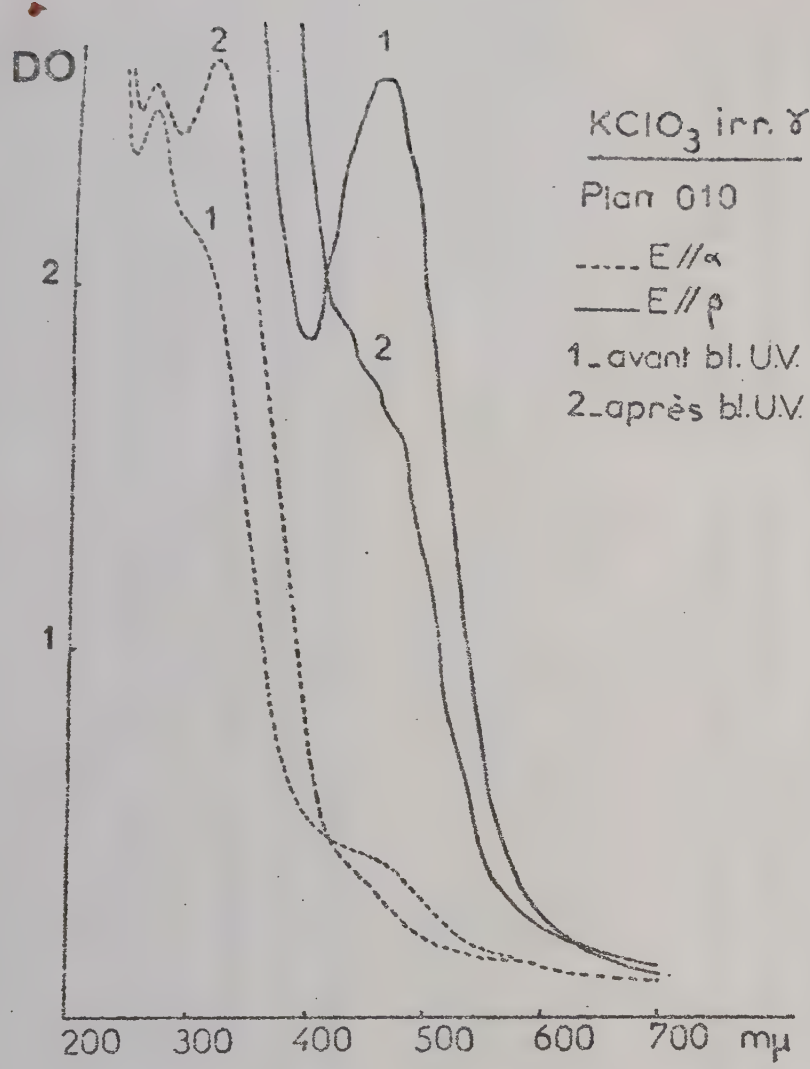

DO
2
1
2
1
1
2
200
300
400
500
600
700
mμ
KClO3 irr. γ
Plan 010
----- E//α
—— E//β
1_avant bl. U.V.
2_après bl. U.V.

FIG 6

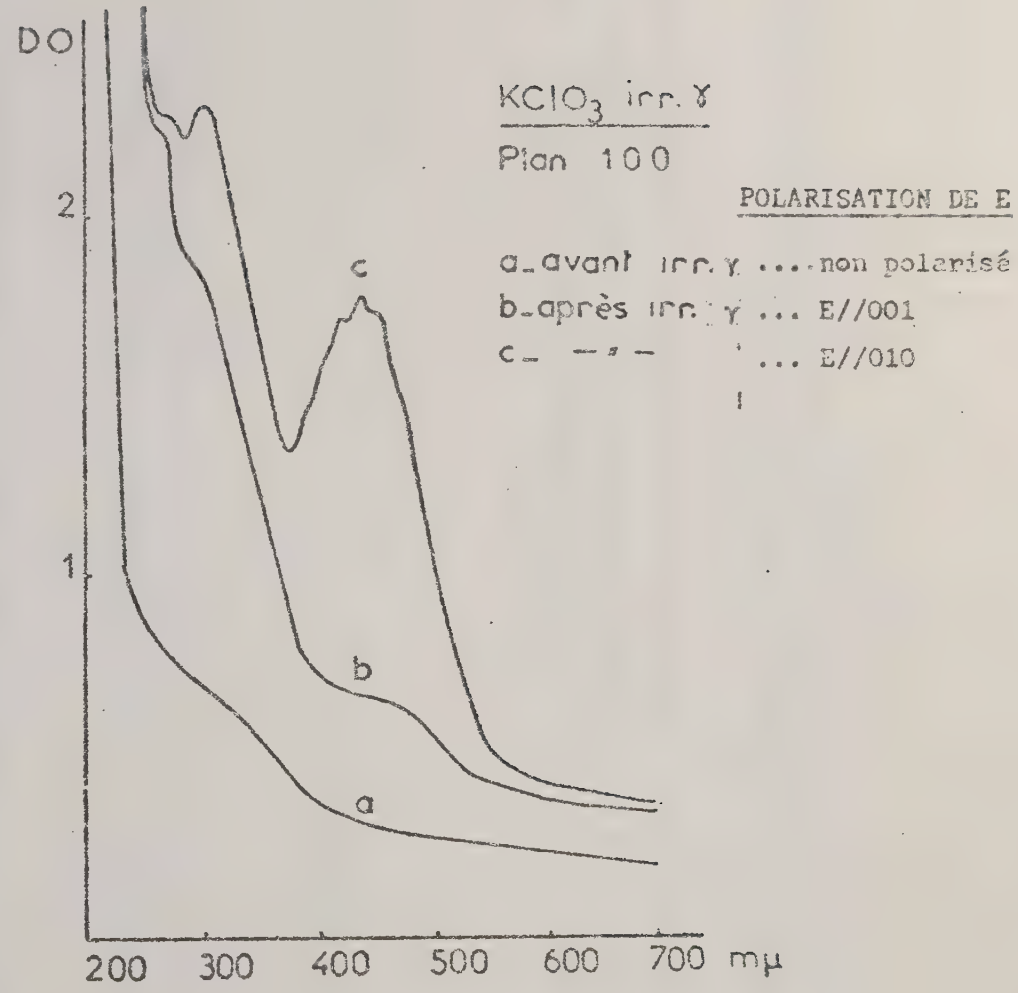

DO
2
1
c
b
a
200
300
400
500
600
700
mμ
KClO3 irr. γ
Plan 100
POLARISATION DE E
a_avant irr. γ .... non polarisé
b_après irr. γ ... E//001
c_ —"— ... E//010

FIG 7

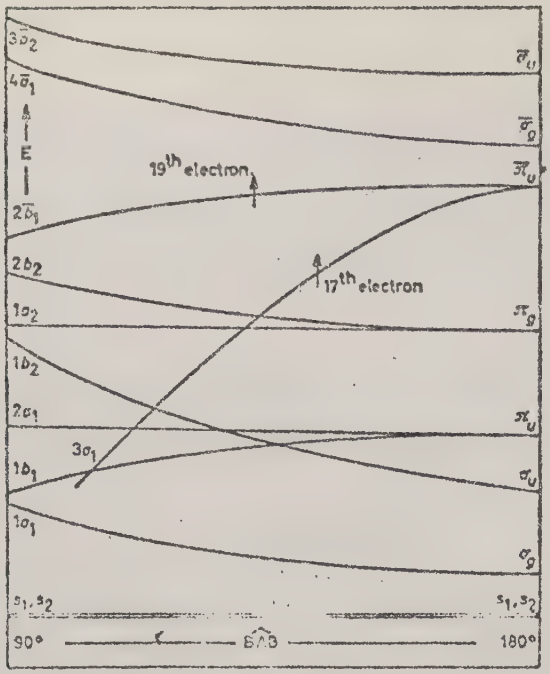
Ainsi que l'indique le tableau III, les résultats du calcul de $\cos^2(\vec{E},\vec{p})$ montrent que $\vec{p}$ est perpendiculaire à $\vec{c}$. Cette direction n'est autre que celle de l'axe magnétique relative au plus fort couplage hyperfin et à la plus petite valeur de g.

Dans le chapitre suivant, nous utilisons ce nouveau résultat, pour préciser la structure électronique du centre à deux noyaux de chlore.

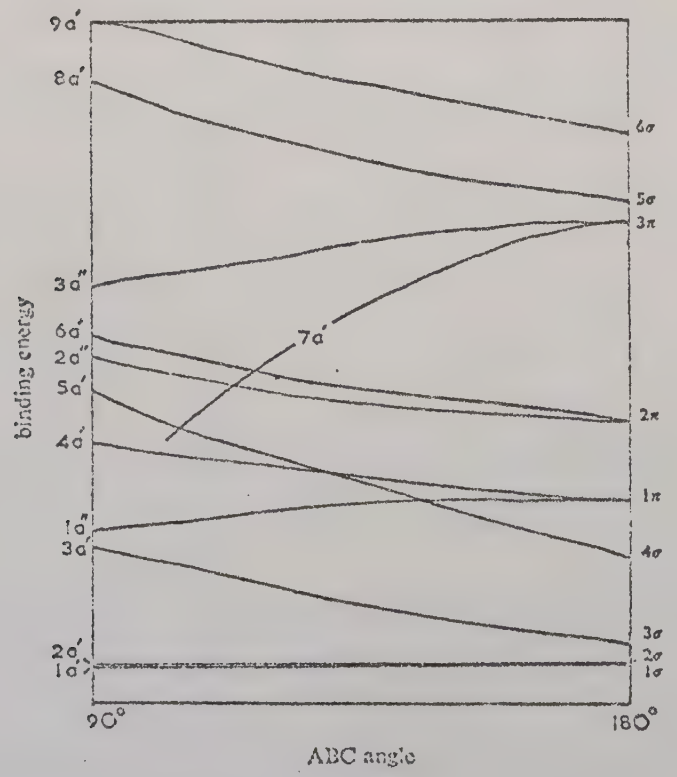
TABLEAU III

| Orientation des lames cristallines | polarisation de la lumière en spectrophotométrie $(\vec{E},\vec{p})$ | | $k=\cos^2(\vec{E},\vec{p})$ | rapport | $\Delta h$ | rapport |
|---|---|---|---|---|---|---|
| [001] | E//a | 19°38' | 0.9 | $\frac{k_b}{k_a} = 0$ | 0.55 | |
| | E//b | 90° | 0 | | ε | |
| [010] | E//α | 70° | 0.1 | $\frac{k_\beta}{k_\alpha} = 9$ | 50 | $\frac{\Delta h_\beta}{\Delta h_\alpha} = 8,5$ |
| | E//β | 20° | 0.9 | | 426 | |
| [100] | E//b | 90° | 0 | | ε | |
| | E//c | 90° | 0 | | ε | |

On voit d'après ce tableau que si l'on prend $\vec{p}$ orienté suivant a' (Fig. 5), la valeur obtenue pour le rapport calculé $\frac{k_\beta}{k_\alpha}$ est en bon accord avec la valeur du rapport $\frac{\Delta h_\beta}{\Delta h_\alpha}$ déterminé d'après les spectres de la figure 6




a




b

FIG 8

Diagrammes de configuration de Walsh

a) Molécule symétrique

b) Molécule non symétrique

## V. - ETUDE DU MODELE MOLECULAIRE $Cl\text{-}ClO^-$.

Nous avons montré que le modèle moléculaire $Cl\text{-}ClO^-$ n'est pas incompatible avec les propriétés de symétrie du centre observé en R.P.E.

Si une telle molécule existe, il s'agit d'un groupement ayant vingt et un électrons de valence. Le diagramme de Walsh ( 8 ) représenté figure 8a établit une corrélation entre les niveaux d'énergie des orbitales lorsque l'on passe d'une molécule symétrique linéaire B A B à une molécule de même type triangulaire. On peut généraliser ce diagramme aux molécules triatomiques non symétriques du type A B C (figure 7b). Cette extrapolation est justifiée par l'ensemble des résultats expérimentaux connus à ce jour.

D'après ce diagramme, le 21ème électron occupe une orbitale (a' - $\sigma$) dont l'énergie décroit lorsque l'angle $\theta$ de la molécule augmente. Cette molécule est vraisemblablement linéaire, le vingt et unième électron marquant le passage de la forme triangulaire à la forme linéaire des molécules triatomiques. C'est ainsi que la molécule $Cl_2O$ dont les 20 électrons de valence saturent les premières orbitales du diagramme est une molécule triangulaire ($\widehat{Cl\text{-}O\text{-}Cl} = 115°$) alors que la molécule à 22 électrons $Cl\text{-}I\text{-}Br^-$ est linéaire ( 9 ). Une combinaison linéaire entre une orbitale hybride sp sur Cl et deux orbitales $p_z$ prises l'une sur $^{II}Cl$ et l'autre sur O fournit une représentation LCAO de l'orbitale $\sigma$.

Cette orbitale $\sigma$ résulte d'une déformation de $\overline{\sigma_g^-}$ par abaissement de symétrie.

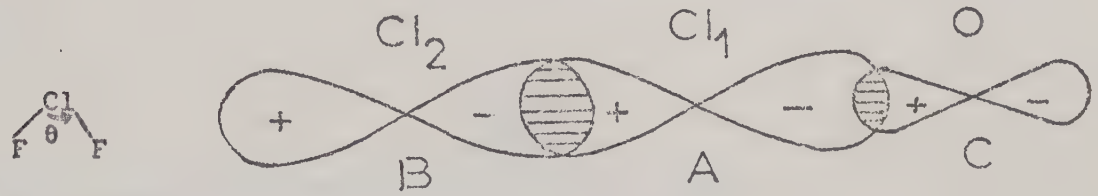
$$B - A - B \longrightarrow B - A - C$$

Symétrique — Asymétrique

$$D_{\infty h} \longrightarrow C_{\infty v}$$

.../...

Il y a peu d'exemples connus à ce jour de molécules à 21 électrons. $Cl_3$ [10] et $ClF_2$ [11] constituent les premiers modèles ayant fait l'objet d'observations. La forme triangulaire pour la molécule $Cl-F_2$ rend mieux compte d'après Manatov et Coll (11) des résultats observés en infra-rouge. Il déduit de l'effet isotopique dû à l'atome de chlore sur la fréquence de stretching de la molécule la structure triangulaire.




Avec θ = 136°

**Figure 9**

La transition électronique, permise, de plus basse énergie d'une molécule linéaire à 21 électrons, est d'après les diagrammes de la figure 8, de type $\Sigma_g \longrightarrow \Sigma_u$ lorsque la molécule est symétrique, $\Sigma \rightarrow \Sigma$ lorsqu'elle est dissymétrique. Cette transition correspond à la promotion de l'électron non apparié de l'orbitale 5 σ à l'orbitale 6 σ. Le modèle L.C.A.O. de ces dernières est représenté sur la figure 9

La dissociation de la molécule peut s'interprèter de la façon suivante. L'orbitale 5 σ est antiliante pour les liaisons $Cl_I-Cl_{II}$, $Cl_I$ - O, liante pour $Cl_{II}$ - O. L'orbitale 6 σ est totalement antiliante. La rupture de la liaison $Cl_I$ - O, à partir de l'état excité, laisse l'électron non apparié dans une orbitale $\sigma_u$, qui est celle qu'il occupe dans l'état fondamental de $Cl_2^-$.

REMARQUE SUR LE MODELE D'EACHUS.

Le modèle moléculaire proposé par Eachus est un groupement $ClO_2$ qui subit l'intéraction d'un chlore situé dans un site voisin du réseau. Cette hypothèse est uniquement fondée sur les propriétés magnétiques du radical déduites de la R.P.E. ; nous nous proposons de rechercher les propriétés optiques d'une telle molécule.

.../...

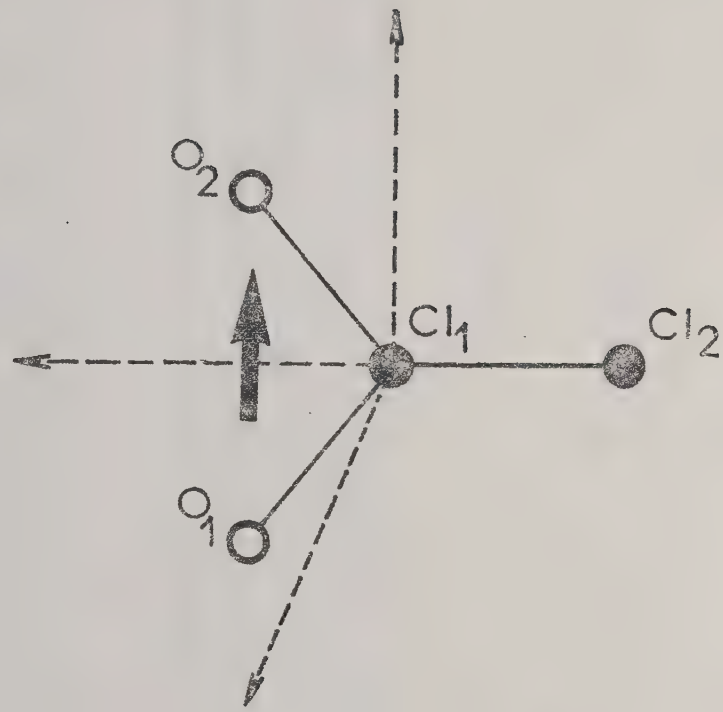



FIG. 10

$ClO_2$ a 19 électrons de valence et d'après le diagramme de Walsh (figure 8a) cette molécule est triangulaire. La transition électronique $2b_1^- \rightarrow 4a_1^-$ est permise et le moment dipolaire électrique correspondant qui fournit des éléments de matrice non nuls est dirigé suivant l'axe $\vec{y}$ de la molécule (figure 10). Or d'après les orientations du centre déduites du tableau II, $\vec{y}$ est parallèle à l'axe cristallographique b (010) ce qui devrait donner un maximum d'absorption optique lorsque E est polarisé suivant cet axe. Les résultats expérimentaux infirment complètement cette hypothèse.

## VI. - INTERPRETATION DES PARAMETRES DU HAMILTONIEN DE SPIN.

### a) le tenseur g :

D'après Stone[12] les valeurs principales du tenseur g sont données par :

$$g_{ii} - g_e = -2 \sum_n \sum_{k,j} \frac{\lambda k}{E_n - E_o} \langle X_j | l_i(j) | X_j^n \rangle \langle X_k^n | l_i(k) | X_k^o \rangle$$

où les indices k et j désignent les noyaux constituant la molécule, l'indice 0 correspond à la configuration fondamentale, l'indice n aux configurations excitées qui ne diffèrent de la configuration fondamentale que par une seule orbitale.

L'exploitation de la formule précédente conduit aux résultats qualitatifs suivants :

$$g_{ii} - g_e = 0 \text{ si } \langle \varphi_n | L_i | \varphi_o \rangle = 0$$

$$g_{ii} - g_e > 0 \text{ si } \langle \varphi_n | L_i | \varphi_o \rangle \neq 0 \text{ avec } En - Eo < 0$$

$$g_{ii} - g_e < 0 \text{ si } \langle \varphi_n | L_i | \varphi_o \rangle \neq 0 \text{ avec } En - Eo > 0$$

.../...

Dans ces éléments de matrices, $\varphi_o$ est l'orbitale de l'électron célibataire et $\varphi_n$ désigne respectivement dans les trois cas envisagés :

- Une orbitale moléculaire quelconque
- Une orbitale moléculaire pleine
- Une orbitale moléculaire vide

Pour une molécule linéaire à 21 électrons, tous les éléments de matrice $\langle\varphi_n|L_z|5\sigma\rangle$ sont nuls d'où l'on en déduit que :

$$g_{zz} = g_e$$

D'autre part, l'examen de la figure 7 montre que :

$\langle 2\pi|L_y^x|5\sigma\rangle$ ainsi que

$\langle 3\pi|L_y^x|5\sigma\rangle$ sont différents de zéro.

De sorte que l'on a :

$$g_{xx} > g_e$$

et $$g_{yy} > g_e$$

Les résultats expérimentaux confirment cette analyse; seul l'écart à la symétrie axiale que l'on observe est anormal, il peut être dû à l'influence de la matrice cristalline.

b) <u>le tenseur hyperfin :</u>

Dans une représentation L.C.A.O., la fonction d'onde $\Psi(5\sigma)$ est une combinaison linéaire d'orbitales atomiques s et p centrées sur les noyaux $Cl_I$, $Cl_{II}$ et O. (figure 9) :

.../...

$$\Psi(5\sigma) = \alpha_1|\Psi_I(3p_z)> + \alpha_2|\Psi_{II}(3p_z)> + \alpha_3|\Psi_o(2p_z)> + \beta_1|\Psi_I(3s)> + \beta_2|\Psi_{II}(3s)> + \beta_3|\Psi_o(2s)>$$

Les tenseurs hyperfins relatifs aux chlore I et II s'expriment au premier ordre:

1°/ Pour une symétrie axiale autour de l'axe moléculaire Z :

$$\begin{vmatrix} A^I_{xx} & & \\ & A^I_{yy} & \\ & & A^I_{zz} \end{vmatrix} = \alpha_1^2 \begin{vmatrix} -P & & \\ & -P & \\ & & 2P \end{vmatrix} + \beta_1^2 \begin{vmatrix} F & & \\ & F & \\ & & F \end{vmatrix}$$

2°/ Pour une symétrie axiale autour de x (c.f. tableau II) :

$$\begin{vmatrix} A^{II}_{xx} & & \\ & A^{II}_{yy} & \\ & & A^{II}_{zz} \end{vmatrix} = \alpha_2^2 \begin{vmatrix} 2P' & & \\ & -P' & \\ & & -P' \end{vmatrix} + \beta_2^2 \begin{vmatrix} F' & & \\ & F' & \\ & & F' \end{vmatrix}$$

où P, P' représentent l'intéraction dipolaire et F, F' l'intéraction de contact respectivement pour les orbitales 3p et 3s du chlore. Ces termes sont calculables à partir de fonctions d'onde S.C.F. déterminées par la méthode de Hartree-Fock (16).

Le tableau III donne les valeurs des coefficients $\alpha^2$ et $\beta^2$ obtenues à partir des tenseurs expérimentaux déterminés par Eachus et par Fayet.

| | $Cl_I$ | $Cl_{II}$ | Références |
|---|---|---|---|
| $\alpha^2$ | 0,60 | 0,08 | Eachus |
| $\beta^2$ | 0,017 | 0,002 | Eachus |
| $\alpha^2$ | 0,64 | 0,08 | Fayet |
| $\beta^2$ | 0,013 | 0,003 | Fayet |

TABLEAU IV.

La densité de spin globale (S + P) est voisine de 62 % sur le chlore $Cl_I$ et de 9% sur $Cl_{II}$. La densité de spin sur l'atome d'oxygène est donc de 29 % en négligeant le recouvrement.

Nous avons cherché à estimer la correction des tenseurs hyperfins de la molécule due à l'influence de chaque noyau de chlore sur la densité de spin localisée sur les autres noyaux. L'importance de cette intéraction dépend de l'extension des orbitales et des distances entre les noyaux (annexe I).

La distance AB des deux noyaux de chlore $Cl_I$ et $Cl_{II}$ (figure 9) a été prise égale à cinq unités atomiques qui est celle calculée par Gilbert et Wahl (13) dans la molécule $Cl_2^-$ à l'état libre. La distance AC = 3 u.a. est celle de la liaison Cl-O dans l'ion $ClO^-$ (14). Avec ces valeurs, on obtient en gauss :

$$\Delta T^z_{Cl_{II} \rightarrow Cl_I} = 1{,}12.10^{-3}\ \alpha_2^2 + 7{,}26.10^{-4}\ \beta_2^2 + 2{,}06.10^{-2}\ \alpha_2^2$$

$$\Delta T^z_{O \rightarrow Cl_I} = 1{,}42.10^{-2}\ \alpha_2^2 + 4{,}76.10^{-3}\ \beta_2^2 + 0{,}676\ \alpha_3^2$$

En utilisant les valeurs de $\alpha$ et $\beta$ indiquées dans le tableau IV :

$$\Delta T^z_{Cl_{II} \rightarrow Cl_I} = 1{,}73.10^{-3} \text{ gauss}$$

$$\Delta T^z_{O \rightarrow Cl_I} < 0{,}26 \text{ gauss}$$

Ces termes correctifs sont donc très faibles et ceci à cause des valeurs élevées que nous avons adoptées pour les distances internucléaires.

Le caractère p des orbitales atomiques centrées sur $Cl_I$ et $Cl_{II}$ est

.../...

très élevé. Le taux d'hybridation $\frac{p}{s}$ est presque le même sur les deux noyaux:

$$\frac{p}{s} = \frac{\alpha^2}{\beta^2} \approx 33$$

Le modèle de l'orbitale 5σ dans l'état fondamental correspond donc assez bien à la représentation de la figure 9.

## VII. - CONCLUSION.

Parmi tous les modèles proposés pour rendre compte des propriétés optiques ou magnétiques du défaut moléculaire à deux noyaux chlore, il semble que le modèle $Cl\text{-}ClO^-$ soit le plus satisfaisant. Cette molécule est inconnue à l'état libre; son comportement paraît peu influencé par le réseau cristallin. En effet, un centre ayant des propriétés tout à fait identiques apparaît dans $NaClO_3$ (chapitre III) et dans $KClO_4$ (15) lorsque l'on irradie ces matériaux aux rayons X ou γ. Si le modèle proposé est exact, il doit être ajouté au très petit nombre de molécules triatomiques à 21 électrons ayant été identifiées jusqu'à ce jour (10) (11) Dans un chapitre ultérieur, nous étudierons le comportement particulier de la molécule dans le réseau de $NaClO_3$ où elle effectue des mouvements de réorientation.

x

x x

# B I B L I O G R A P H I E


1. T. E. HASTY, W.B. ARD, W.G. MOULTON
Phys. Rev. 116 - P. 1459 - 1959

2. P. W. ATKINS, J.A. BRIVATI, N. KEEN, M.C.R. SYMONS, P.A. TREVALION
J. Chem. Soc. - p. 4785 - 1962

3. R. S. EACHUS, P.R. EDWARDS, S. SUBRAMANIAN, M.C.R. SYMONS
J. Chem. Soc. (A) - 1704 - 1968

4. J. C. FAYET
Thèse Orsay - 1968

5. A. CARRINGTON, D.H. LEVY
J. Chem. Soc. 1298 - 1965

6. J. C. FAYET, B. THIEBLEMONT
J. Physique - Colloque C4 - 1967

7. BUCKLEY
Crystal Growth

8. A. C. WALSH
J. Chem. Soc. 2266 - 1953

9. L. PAULING
The nature of the chemical Bond - Cornell Un. Press - Ithaca New-York - 1944

10. L. Y. NELSON, G.C. PIMENTEL
J. Chem. Phys. - 47 - 3671 - 1967 -

11. G. MANANTOV, E. J. VASINI, M.C. MOULTON, D.G. VICKROY, T. MACKOWA
J. Chem. Phys. - 54 n° 8 - 3419 - 1971

12. A. J. STONE
Proc. Roy. Soc. A. 271 - p. 424 - 1963

13. T. L. GILBERT, A.C. WAHL
à paraître dans J. Chem. Soc.

14. L. PAULING The Chemical Bond - Cornell Un. Press - Ithaca - 1967

15. J. C. FAYET, B. THIEBLEMONT, C. PARISET
C.R. Ac. Sc. Paris - 268 série B - 177 - 1969

16. P. W. ATKINS, M.C.R. SYMONS
Structure of inorganic radicals - Elsevier New York, Amsterdam, Londres-1967

# C H A P I T R E  III

## ETUDE PAR R.P.E. ET ABSORPTION OPTIQUE DE L'ION MOLECULAIRE $Cl_2^-$ ET DU CENTRE A DEUX NOYAUX DE CHLORE DANS $NaClO_3$ IRRADIE AUX RAYONS γ.

---


pages

I. - Introduction ..... 49

II.- Cristallographie de $NaClO_3$ ..... 50

III- Mise en évidence de $Cl_2^-$ dans $NaClO_3$

a) En R.P.E. ..... 52
b) En absorption optique ..... 52

IV.- Etude du Centre à deux noyaux de chlore

A) En R.P.E. ..... 53
B) Absorption optique

1°/ Blanchîment du défaut en lumière polarisée. Observation en R.P.E. ..... 55

Discussion ..... 61

2°/ Blanchîment du défaut en lumière polarisée. Observation d'un dichroïsme en absorption ..... 63

Conclusion ..... 66

Bibliographie ..... 67


---

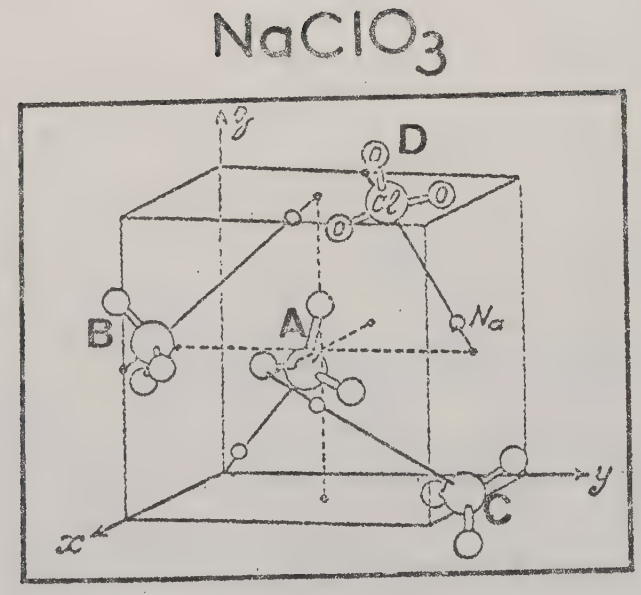



Figure 1

Maille cristalline élémentaire du chlorate de sodium d'après Kartha -

## I. - INTRODUCTION.

Dans les chlorures alcalins irradiés aux rayons X à basse température le centre"$V_K$" de Känzig (1) présente les caractéristiques d'un ion moléculaire $Cl_2^-$ influencé par le réseau cristallin. De nombreux travaux expérimentaux lui ont été consacrés ( 2) ( 3) ( 4) ( 5) ( 6). Parallèlement les fonctions d'ondes S C F - M O de l'état fondamental et de l'état excité de l'ion moléculaire libre et du centre $V_K$ ont été calculées ainsi que les énergies correspondantes (7 ) ( 8). Une des caractéristiques du centre $V_K$ est son instabilité thermique : il disparaît lorsque l'on réchauffe le cristal irradié.

Dans les chlorates et perchlorates irradiés aux rayons X ou aux rayons $\gamma$ à température ambiante, il est également possible de créer l'ion moléculaire $Cl_2^-$ dont les spectres R P E et d'absorption optique ont été décrits dans $KClO_3$ ( 9), $Ba(ClO_3)_2,H_2O$ (10 ) et $KClO_4$ (11).

Nous présentons ici de nouveaux résultats obtenus dans $NaClO_3$ irradié aux rayons $\gamma$.

Au chapitre II nous avons rappelé et developpé les résultats relatifs à un centre à deux noyaux de chlore, pour lequel était proposé le modèle moléculaire : $(Cl\text{-}ClO)^-$.

Ce centre, dans $K ClO_3$, présente les propriétés suivantes (9 ):

a) Il possède une orientation unique : les axes magnétique et optique sont parallèles à la direction $(\vec{b} \wedge \vec{c})$

b) Il résulte de la propriété a) un dichroïsme important de la bande d'absorption optique de sommet 460 mμ.

c) La lumière de longueur d'onde 436 mu polarisée suivant l'axe optique de $(Cl\text{-}ClO^-)$, transforme ce dernier en $Cl_2^-$.

La situation est très différente dans $NaClO_3$, qui possède une symétrie élevée, et où les défauts ponctuels ont donc nécessairement plusieurs orientations équivalentes.

.../...

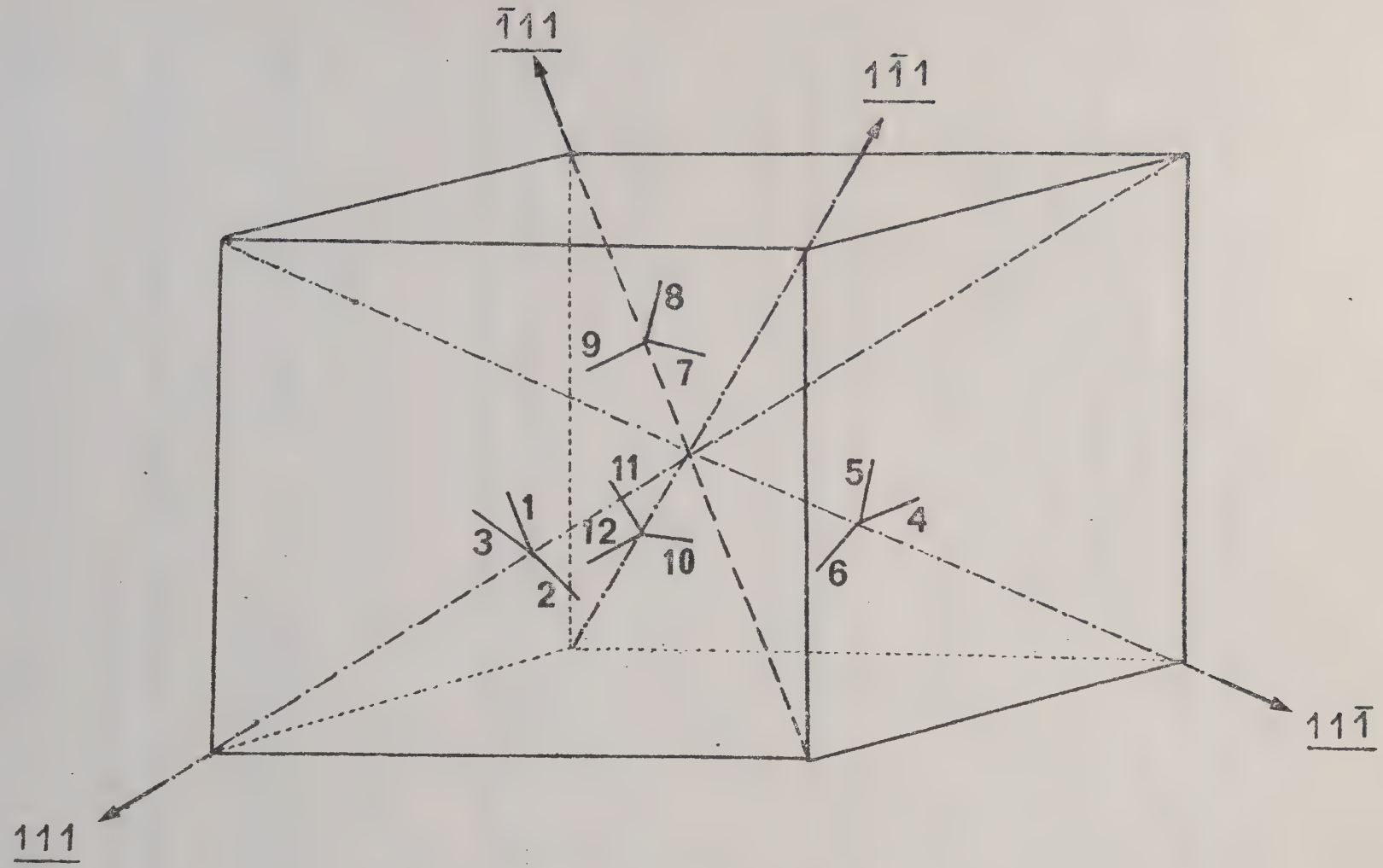



fig 2

Représentation des douze sites équivalents par les opérations du groupe $P2_13$.

L'existence de ($Cl-Cl-O^-$) dans $NaClO_3$ irradié, ainsi que sa transformation en $Cl_2^-$ , sont faciles à mettre en évidence en R P E et en optique. Les propriétés tensorielles de ces centres, sont par contre plus difficiles à mesurer. Nous montrons dans ce paragraphe qu'elles sont sensiblement les mêmes que dans $KClO_3$, mais que, ces centres effectuent des rotations gênées dans les sites ioniques.

Un des faits les plus remarquables est la très grande stabilité thermique de $Cl_2^-$ dans les chlorates et les perchlorates , il subsiste après chauffage jusqu'à 200°C des cristaux irradiés.

Il n'existe à notre connaissance, aucune donnée spectroscopique expérimentale relative à l'ion moléculaire libre $Cl_2^-$. Les résultats théoriques (chapitre IV) sont par contre très proches de ceux que l'on obtient dans $NaClO_3$ et les autres chlorates et perchlorates. Il semble donc que le réseau cristallin, à l'inverse de ce qui se passe pour le centre $V_K$ influence peu la molécule.

## II. - CRISTALLOGRAPHIE DE $NaClO_3$.

$NaClO_3$ est un cristal cubique de groupe spacial $P\ 2_I\ 3$. La maille élémentaire contient quatre groupements $ClO_3^-$ qui ont la symétrie $C_3v$.(figure 1)

Lorsque l'on crée dans l'un des quatre sites ioniques, A,B,C ou D, un défaut ayant une plus basse symétrie, il existe douze orientations équivalentes d'un axe lié au défaut. Cette situation se trouve représentée schématiquement sur la figure 2. Le tableau I donne les cosinus directeurs de ces directions correspondant au système d'axes cristallographiques.

.../...

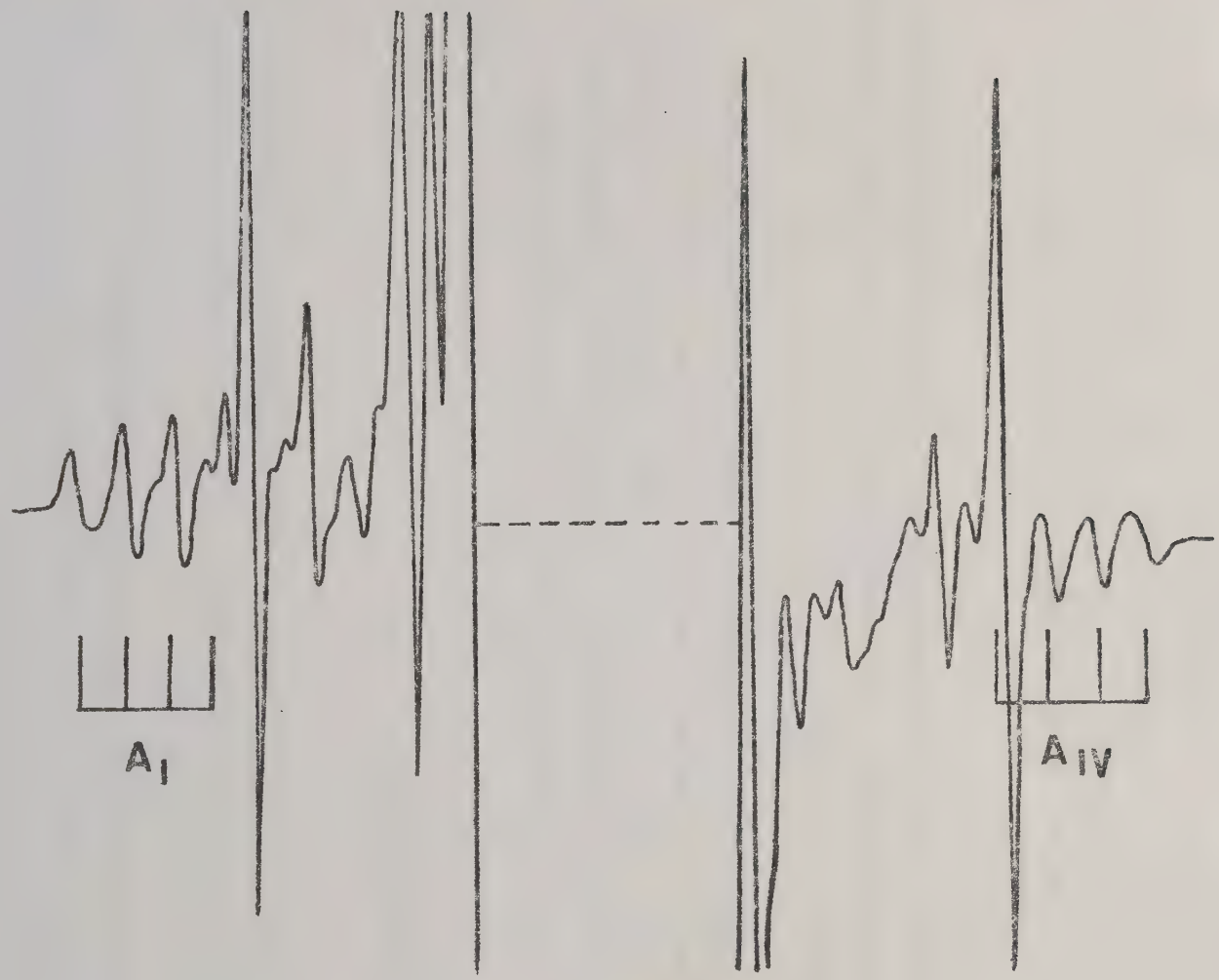



FIG 3

Quadruplets extrêmes $A_I$ et $A_{IV}$ de la structure hyperfine du défaut moléculaire à deux noyaux chlore non-équivalents.

TABLEAU I

| Site ionique initial | A (III) | | | B (III) | | | C (III) | | | D (III) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Orientation du défaut | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| Cosinus Directeurs | $\alpha$ | $\gamma$ | $\beta$ | $\alpha$ | $\gamma$ | $\beta$ | $\gamma$ | $\beta$ | $\alpha$ | $\beta$ | $\alpha$ | $\gamma$ |
| | $\beta$ | $\alpha$ | $\gamma$ | $\gamma$ | $\beta$ | $\alpha$ | $\bar{\beta}$ | $\bar{\alpha}$ | $\bar{\gamma}$ | $\alpha$ | $\gamma$ | $\beta$ |
| | $\gamma$ | $\beta$ | $\alpha$ | $\gamma$ | $\beta$ | $\alpha$ | $\beta$ | $\alpha$ | $\gamma$ | $\bar{\alpha}$ | $\bar{\gamma}$ | $\bar{\beta}$ |

Distribution des 12 sites équivalents dans le systèmes d'axes a, b, c, de $NaClO_3$

.../...

$Cl_2^-$ dans $NaClO_3$ à 300° K

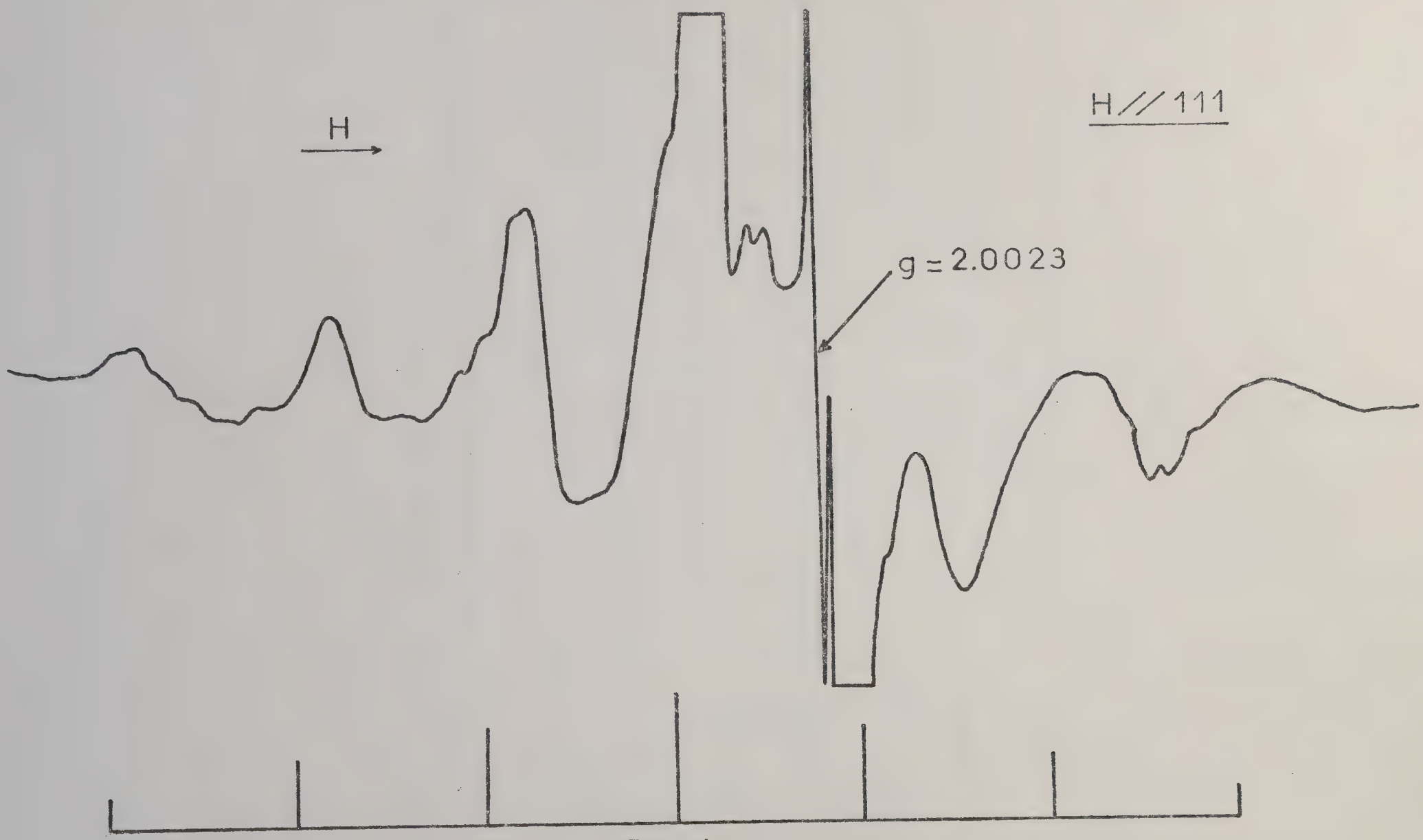



FIG 4

## III. - MISE EN EVIDENCE DE $Cl_2^-$ DANS $NaClO_3$.

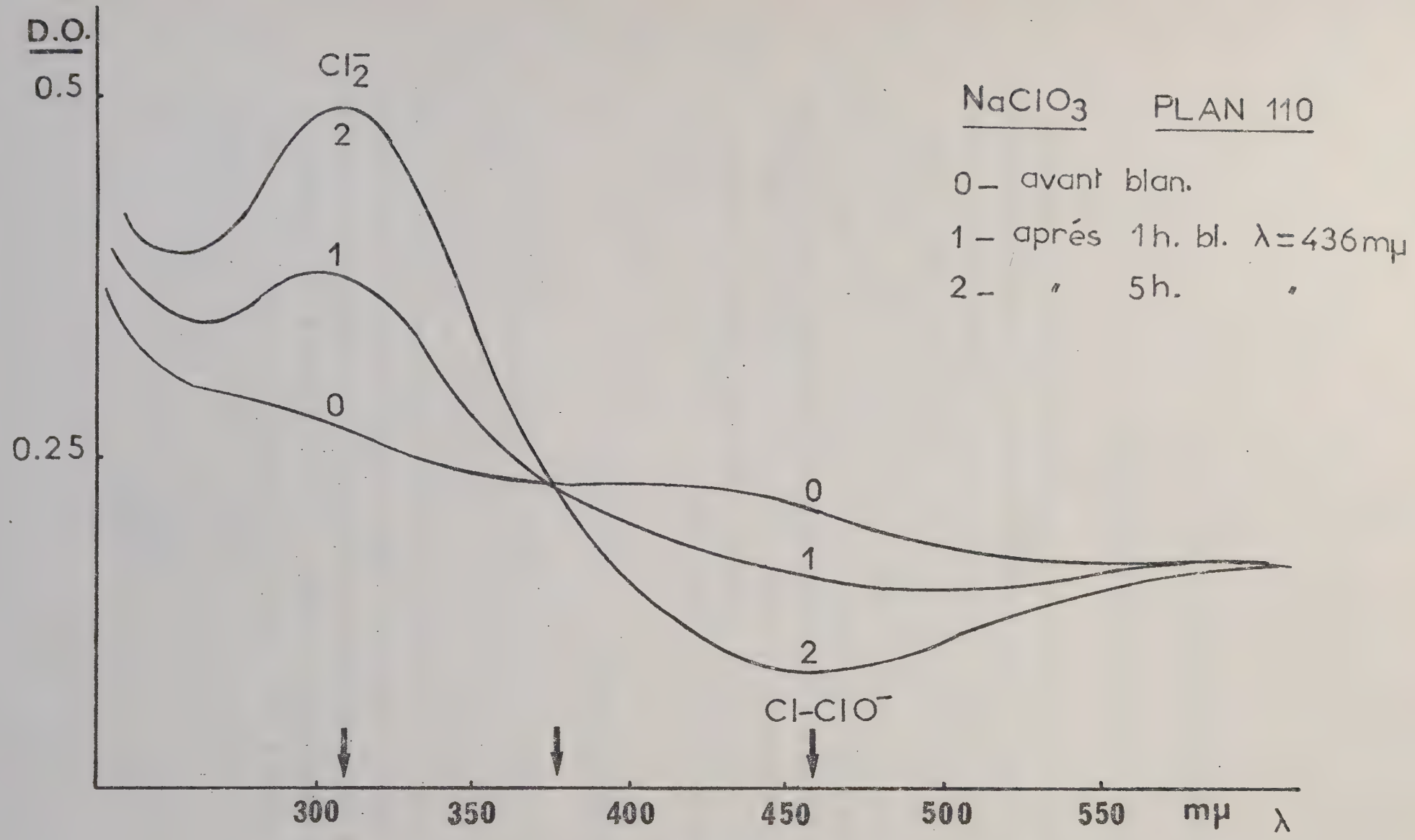
### a) Résonance paramagnétique électronique :

Le spectre R P E d'un défaut en orientation générale est extrèmement complexe ; il se compose de douze systèmes de raies de résonance en recouvrement. Pour des orientations favorables du champ magnétique , il est toutefois possible d'observer dans un cristal irradié, les quadruplets $A_I$ et $A_{IV}$ (figure 3) de la structure hyperfine des deux noyaux chlore non équivalents. Après irradiation du cristal à la lumière ultra-violette, on voit apparaître la structure hyperfine caractéristique de deux chlore équivalents ; elle est due à l'ion moléculaire $Cl_2^-$. A température ordinaire les raies sont larges et ne permettent pas de distinguer les différentes combinaisons isotopiques $^{35}Cl$ et $^{37}Cl$ que l'on peut observer dans les spectres de $KClO_3$ (10 ). La figure 4 représente le spectre lorsque le champ magnétique est parallèle à un axe ternaire du cristal.

### b) Absorption optique :

Afin de compenser les bandes d'absorption dues aux autres défauts produits par l'irradiation (10 ), nous avons préparé deux lames cristallines identiques également irradiées. Ces lames ont été placées l'une sur le faisceau de mesure et l'autre sur le faisceau de référence d'un spectrophotomètre Cary 14. La figure 5 représente les courbes d'absorption obtenues lorsque l'on soumet la lame du faisceau de mesure à des éclairements progressifs avec de la lumière de longueur d'onde 436 mμ. La bande d'absorption de sommet 320 mμ est relative à l'ion moléculaire $Cl_2^-$ et la bande située à 460 mμ que l'on voit disparaître au profit de la précédente au cours du blanchîment optique doit être associée au centre à deux noyaux de chlore ; un point isobestique est apparent entre les deux bandes d'absorption à 360 mμ. Le mécanisme de formation de $Cl_2^-$ dans $NaClO_3$ est donc tout à fait analogue à celui décrit dans l'étude sur $KClO_3$( 9 ).

.../...




$NaClO_3$ PLAN 110

0 – avant blan.

1 – aprés 1h. bl. λ=436mμ

2 – " 5h. "

FIG 5

Spectre d'absorption optique du $NaClO_3$ relevé par la méthode des bandes compensées : Le blanchîment optique fait apparaître en creux la bande relative à $Cl^-ClO^-$ qui correspond aux centres non détruits dans le cristal de référence

## IV. - ETUDE DU CENTRE A DEUX NOYAUX DE CHLORE.

### AVANT PROPOS.

Lorsque l'on a pu déterminer dans un cristal une direction de l'axe magnétique d'un défaut, les opérations de symétrie du cristal fournissent toutes les autres directions équivalentes dans le réseau. Dans $NaClO_3$ où les défauts moléculaires sont issus de la décomposition de l'anion $ClO_3^-$ , une indétermination fondamentale peut subsister : A quel site ionique de la maille élémentaire doit-on associer l'axe du défaut ainsi mis en évidence ? La figure 5bis représente tous les cas qui peut être envisagés.

Dans le cas général; il y a trois directions d'équilibre du défaut dans un site ionique. Ces directions se déduisent par symétrie $C_3$ autour de l'axe ternaire correspondant. En particulier, lorsque des mouvements de réorientation du défaut se produisent dans le site ionique, les mouvements que l'on doit envisager sont très différents suivant le choix effectué au départ entre les différents cas représentés sur la figure 5 bis.

C'est pour lever cette ambiguité que nous avons effectué les expériences de guérison sélective des défauts avec de la lumière polarisée, expériences décrites au paragraphe B à la fin de ce chapitre.

Au paragraphe A nous exposons l'analyse du spectre R.P.E. du centre à deux chlore qui donne l'orientation de l'axe magnétique du défaut.

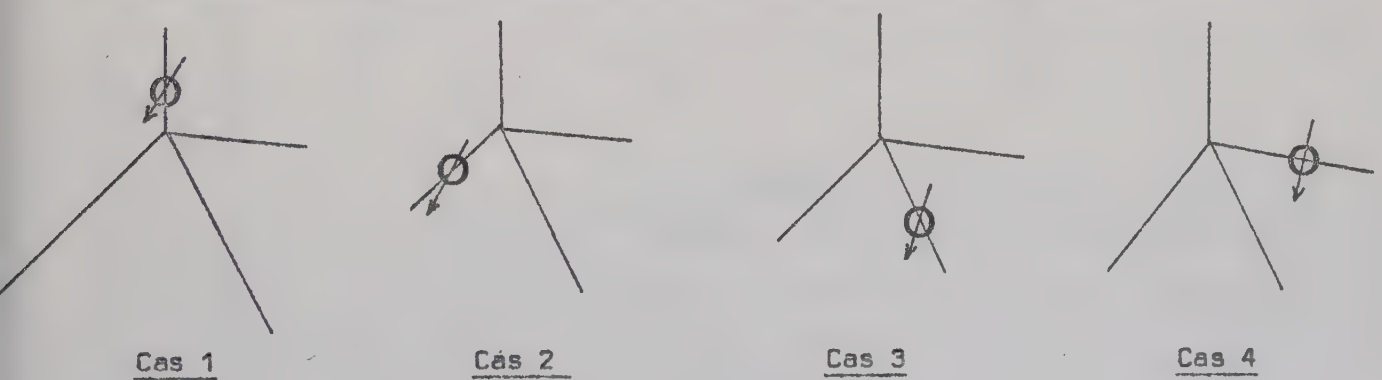



Figure 5 bis

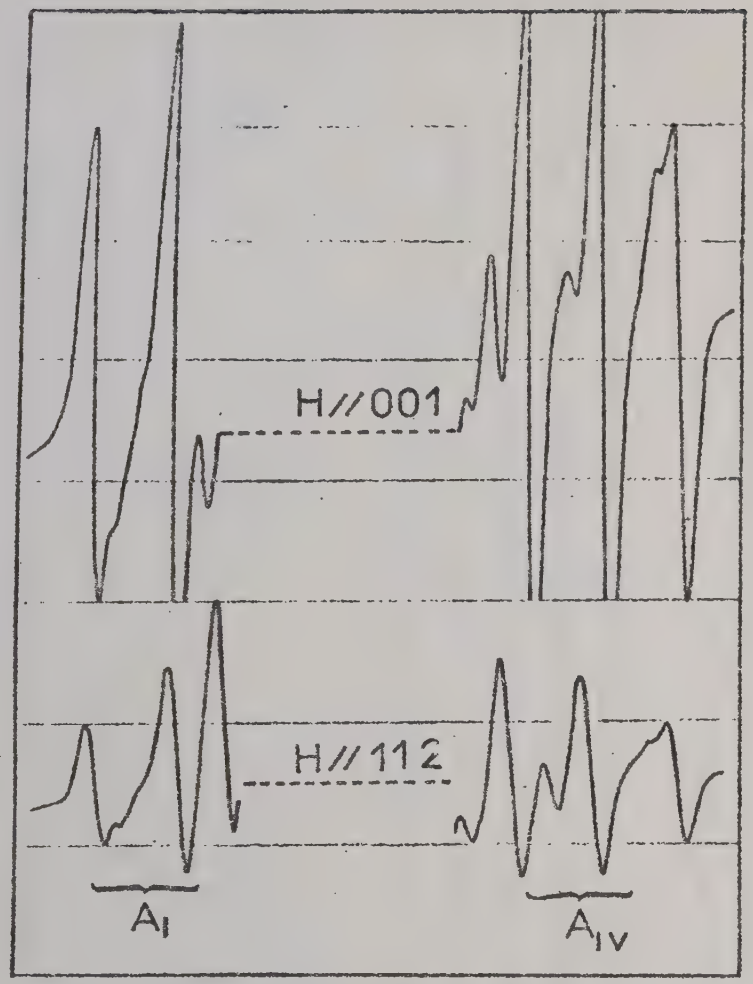



fig 6 a

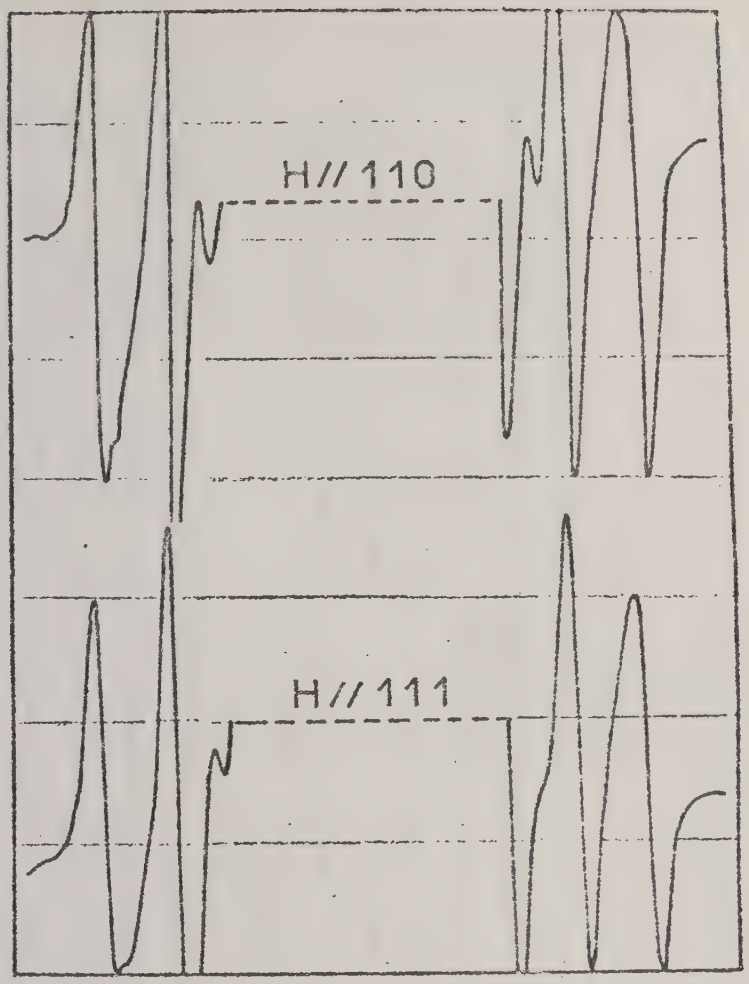



fig 6 b

Intensité relative des quadruplets $A_I$ et $A_{IV}$
du centre à deux noyaux de chlore pour diverses orientations du champ magnétique H.
L'intensité de la dernière raie pour H//112 est prise comme unité de référence.

## IV. - ETUDE DU CENTRE A DEUX NOYAUX DE CHLORE.

### A) Résonance paramagnétique électronique.

Le Hamiltonien de spin du spectre R P E s'écrit :

$$H = H.g.S. + I.A_I.S + I.A_{II}.S$$

pour lequel il peut exister douze systèmes équivalents d'axes principaux.

Nous avons réalisé un échantillon en forme de barreau cylindrique, afin d'assurer un coefficient de remplissage constant de la cavité de résonance quelle que soit la position du cristal au cours de ses rotations autour d'un axe (II0). Dans ces conditions, les intensités relatives des quadruplets $A_I$ et $A_{IV}$ que l'on observe pour différentes orientations du champ magnétique sont représentées sur la figure 6. Les variations d'intensité des raies relatives aux mêmes transitions sont dues au fait que pour des orientations privilégées du champ magnétique, certaines orientations du défaut deviennent magnétiquement équivalentes ; il suffit pour en rendre compte de supposer :

1°/ - Que le Hamiltonien possède la symétrie axiale autour d'un axe Z ; dans ces conditions la position des raies de résonance ne dépend que de $\cos^2(H,Z)$.

2°/ - Que tout axe Z possède deux cosinus directeurs égaux en valeur absolue.

Dans le tableau II se trouve représentée l'intensité relative des raies observées pour diverses orientations H. Nous avons désigné par m, m, n les cosinus directeurs de l'axe magnétique du défaut dont on observe la raie lorsque H est // (112). Les autres orientations du défaut se déduisent par les opérations de symétrie. Dans ces conditions, d'après la première hypothèse, le tableau II montre que le nombre d'orientations équivalentes pour diverses directions du champ magnétique est en accord avec les résultats expérimentaux représentés sur les figures 6.

.../...

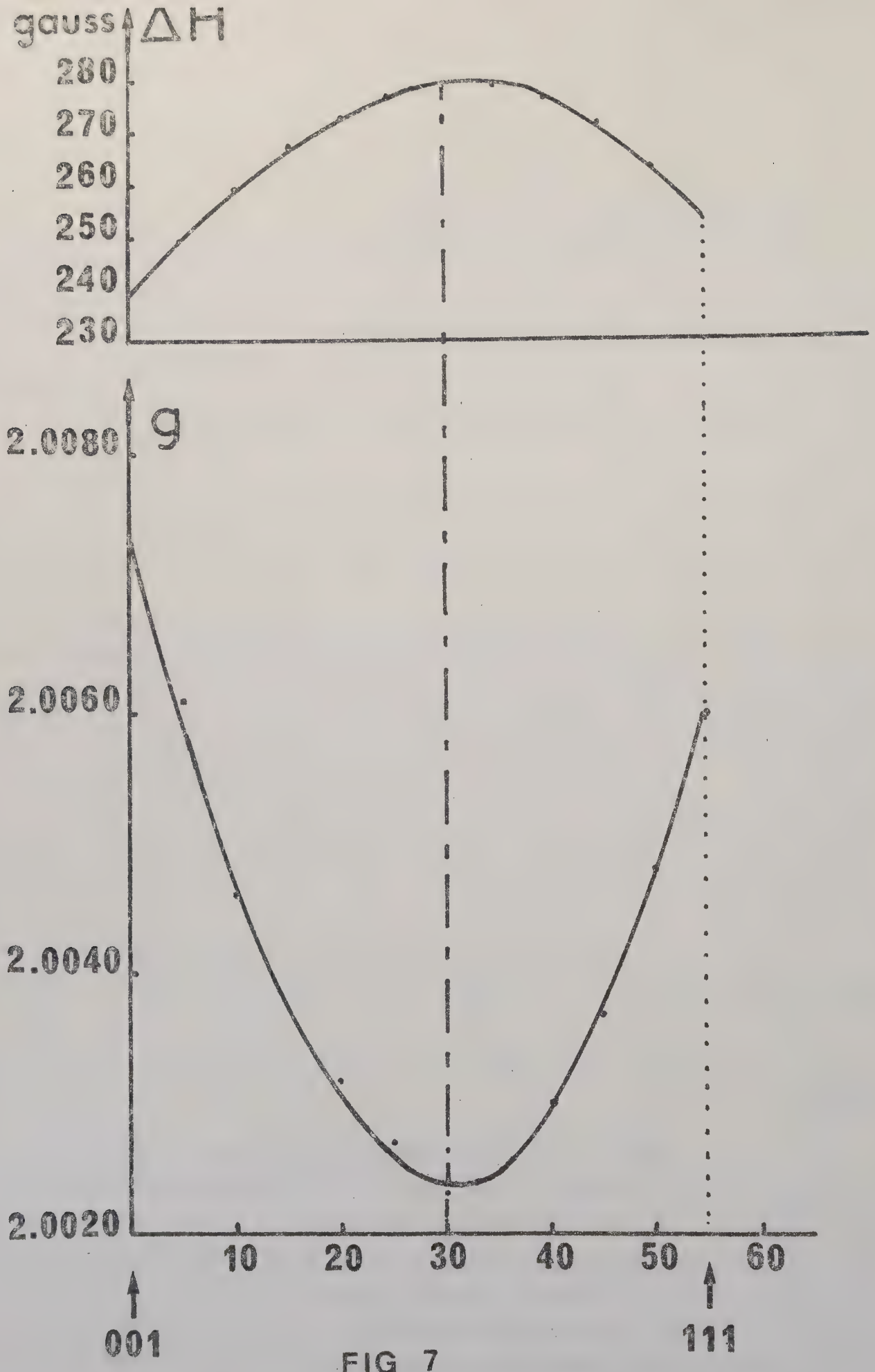



FIG 7

Variation de g et de l'écart hyperfin maximum du centre à deux noyaux de chlore en fonction de l'orientation du champ magnétique dans un plan (110) de $NaClO_3$.

Pour déterminer les valeurs de m et n, nous avons observé l'anisotropie du spectre R.P.E. lorsque le champ magnétique tourne dans le plan (110). Nous avons également déduit des courbes d'anisotropie (figure 7), les valeurs principales des tenseurs g, $A_I$ et $A_{II}$ que nous avons comparées à celles obtenues dans $KClO_3$ (tableau III). Les résultats de la R.P.E. ne permettent pas de déterminer à quel site de l'ion $ClO_3^-$ initial est attachée la direction (0.354 ; 0.354 ;0.866) qui donne l'orientation de l'axe magnétique du défaut. A ce stade de l'étude, nous avons seulement montré que le défaut $Cl\text{-}ClO^-$ créé dans l'un des quatre sites ioniques de la maille élémentaire, a son axe magnétique très voisin de l'une des douze directions équivalentes (112) ( figure 8)

TABLEAU II

| Direction du champ magnétique H | (II2) | (III) | (IIO) | (OOI) |
|---|---|---|---|---|
| Intensités relatives (ou dégénérescence) | I | 3 | 4 | 4 |
| Axe magnétique Z (cosinus directeurs) | m<br>m<br>n | m n m<br>m m n<br>n m m | m m n n<br>m n m m<br>m $\bar{m}$ m $\bar{m}$ | m m m $\bar{m}$<br>m m $\bar{m}$ m<br>n $\bar{n}$ n n |
| $\cos^2(H, Z)$ | $\frac{2}{3}(m+n)^2$ | $\frac{2(m+n)^2}{3}$ | $\frac{(m+n)^2}{2}$ | $n^2$ |

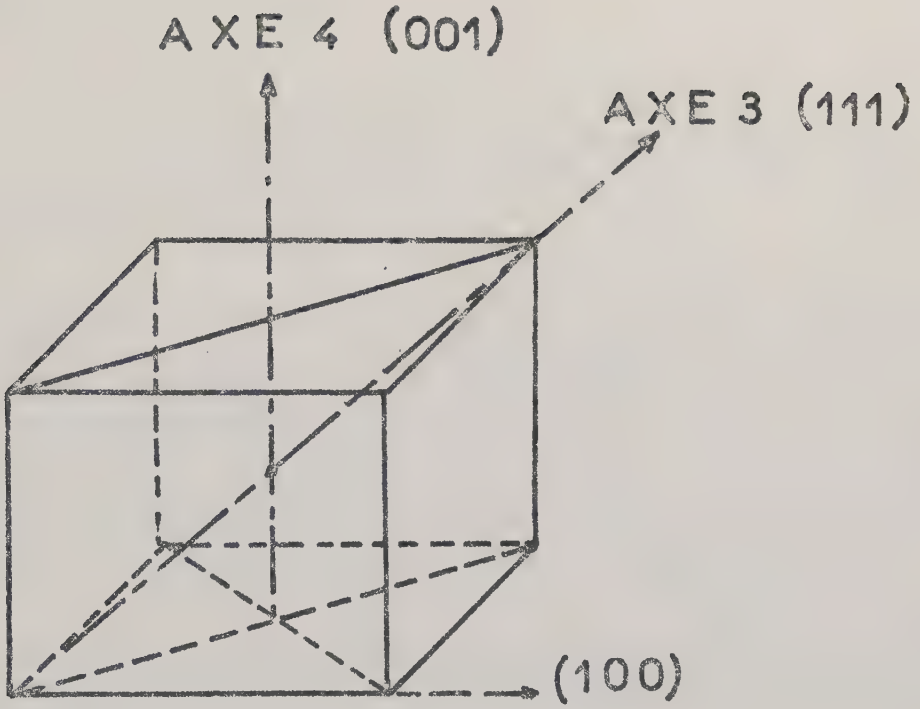
Intensités relatives des raies de résonance de
$(Cl - ClO^-)$ pour diverses orientations de H.

TABLEAU III

| | Axe Magnétique A | $g_{//}$ | $g_{\perp}$ | $A_I//$ | $A_I\perp$ | $A_{II}//$ | $A_{II}\perp$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $NaClO_3$ | m=0.354<br>m=0.354<br>n=0.866 | 2.0023 | 2.0220 | 91.3g | 3.3g | 14g | |
| $KClO_3$ | A//(b∧c) | 2.0025 | $g_x$=2.0245<br>$g_y$=2.0187 | 90g | 0 | 13.2g | $A_{IIx}$= 0<br>$A_{IIy}$=0.7 |

TABLEAU IV

| | 1 | 2 | 3 |
|---|---|---|---|
| Axe magnétique | $\bar{n}$ m m | m $\bar{n}$ m | m m $\bar{n}$ |
| Axe optique | $\bar{w}$ u v | v $\bar{w}$ u | u v $\bar{w}$ |
| $\cos^2(Y,E)$ | | | |
| a) - E//(11$\bar{2}$) | $\frac{1}{6}(\bar{w}+u+2\bar{v})^2$ | $\frac{1}{6}(v+\bar{w}+2\bar{u})^2$ | $\frac{1}{6}(u+v+2w)^2$ |
| b) - E//($\bar{1}$10) | $\frac{1}{2}(w+u)^2$ | $\frac{1}{2}(\bar{v}+\bar{w})^2$ | $\frac{1}{2}(\bar{u}+v)^2$ |
| c) - E//(001) | $v^2$ | $u^2$ | $w^2$ |


AXE 4 (001)
AXE 3 (111)
(100)

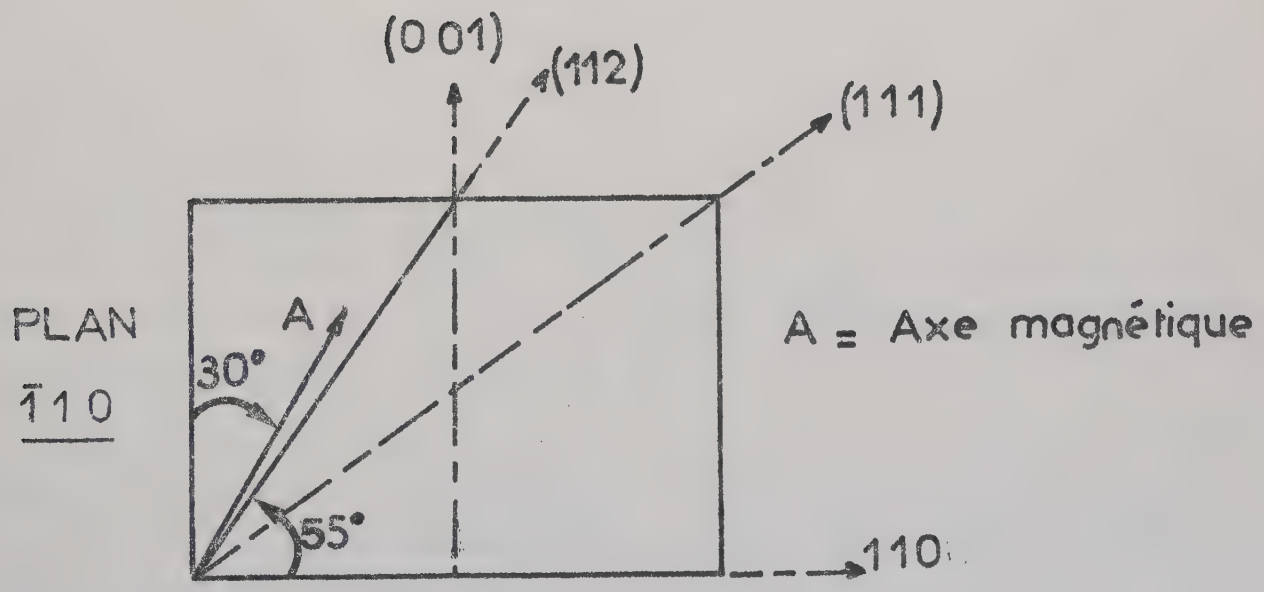

(001)
(112)
(111)
PLAN
1̄10
A
30°
55°
110
A = Axe magnétique

FIG. 8

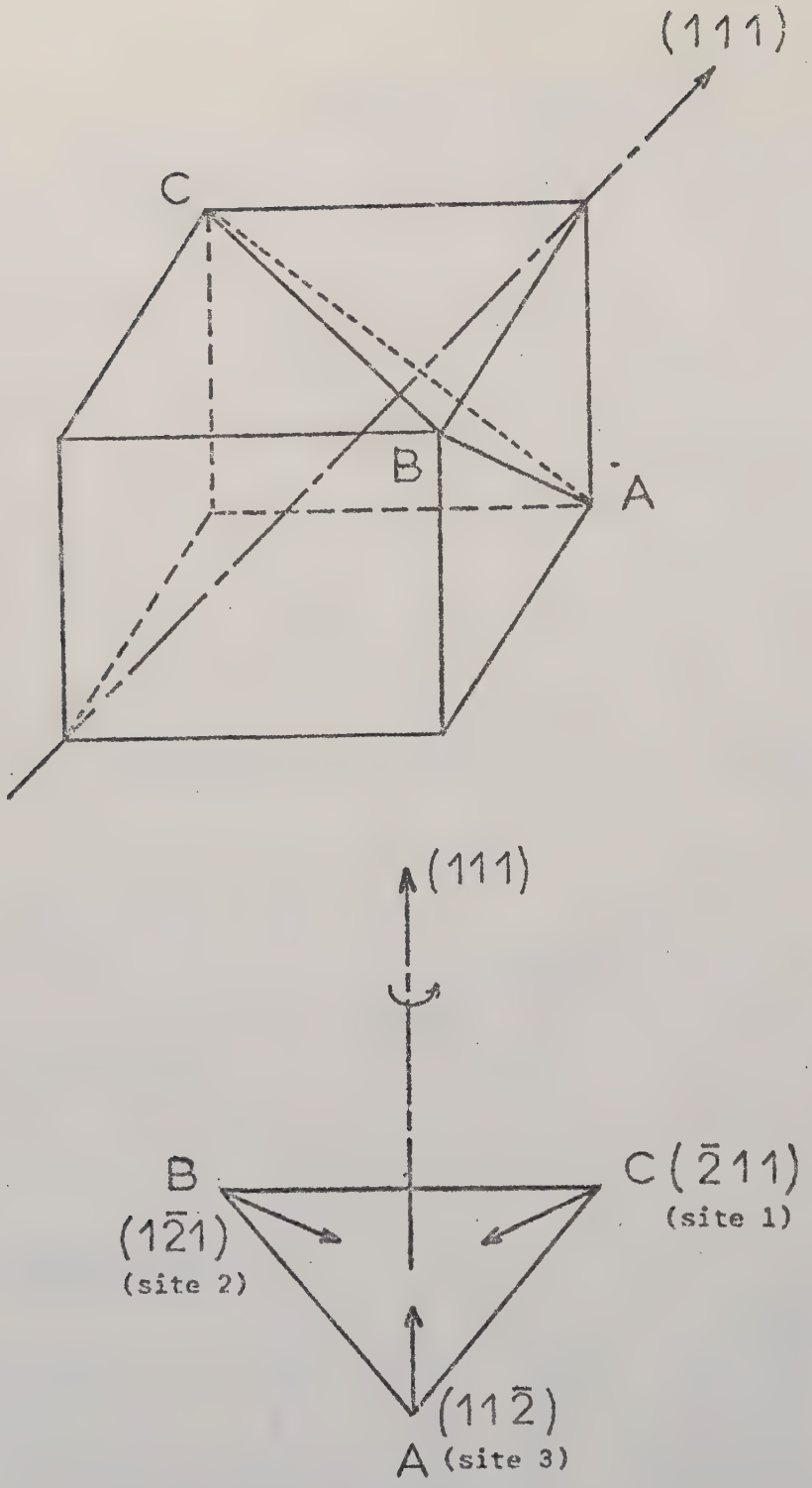



FIG 9

B) Absorption optique.

1°/- Guérison du défaut moléculaire par éclairement du cristal en lumière polarisée. Observation en R.P.E.

Lorsque l'on éclaire le cristal avec de la lumière polarisée de vecteur lumineux $\vec{E}$, les centres dont le moment dipolaire électrique a la direction Y absorbent proportionnellement à $\cos^2$ (Y,E). Par conséquent, les centres qui ont une orientation favorable sont détruits sélectivement. L'éclairement du cristal avec la lumière polarisée produit donc un dichroïsme de l'absorption optique comme l'indique la figure 11 La lumière utilisée était filtrée pour $\lambda$ = 436 mμ.

Comme $NaClO_3$ a un pouvoir rotatoire de 6° par mm à 436 mμ, nous avons utilisé des lames cristallines minces (quelques 1/10 de mm), pour ces blanchîments en lumière polarisée. Ces lames, taillées perpendiculairement à l'axe (111) permettent d'observer par rotation du cristal autour de cet axe les spectres R.P.E. des centres dont l'axe magnétique est orienté respectivement suivant $(1\bar{2}1)$ $(\bar{2}11)$ et $(11\bar{2})$ (figure 9). Nous avons suivi en R.P.E. la diminution du nombre de centres dans ces trois orientations qui se déduisent l'une de l'autre par symétrie ternaire autour de l'axe (111), lorsque l'on blanchit le cristal avec de la lumière ayant différents états de polarisation. Pour illustrer les résultats obtenus, nous avons reporté dans le tableau IV les valeurs de $\cos^2$ (Y,E) pour les différents cas étudiés. Dans ce tableau u, v, w désignent les cosinus directeurs de l'axe optique associé à l'axe magnétique de direction m, m n. Les résultats expérimentaux sont indiqués sur la figure 10.

Ces résultats montreraient que le moment dipolaire électrique de chaque site rencontré n'est pas parallèle à son axe magnétique. En effet lorsque E// $11\bar{2}$ le site 3 devrait être totalement détruit et inversement ne pas être affecté pour l'état de polarisation perpendiculaire : E//(110) ce qui est contraire à l'observation expérimentale (figure 10 a). Nous avons essayé d'utiliser les résultats du blanchîment en lumière polarisée pour préciser la direction du moment dipolaire (u, v, w) associé à la direction (m, m, n) du moment magnétique.

.../....

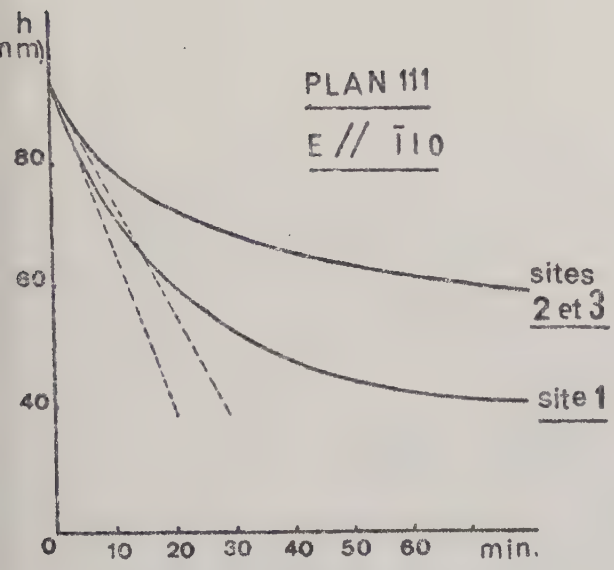



fig 10 a

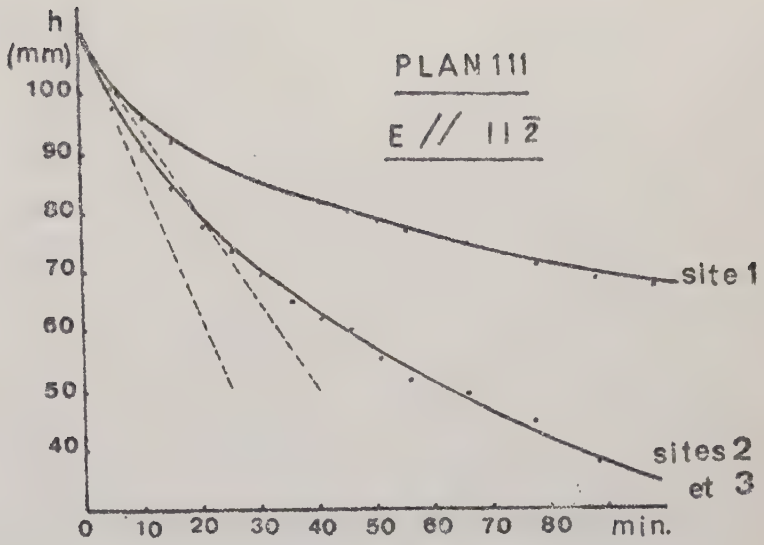



fig 10 b

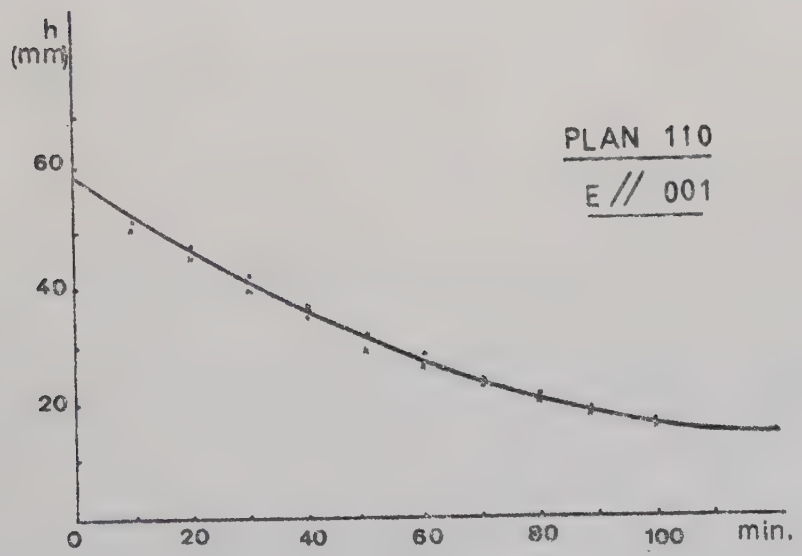



fig 10 c

Lorsque E est parallèle à $(11\bar{2})$ et $(\bar{1}10)$ , les orientations 2 et 3 (figures 10a, 10b) sont équivalentes pour le blanchîment optique ; nous pouvons en déduire les relations suivantes d'après le tableau IV :

$$(\bar{w} + v + 2\bar{u})^2 = (u + v + 2w)^2$$

$$(v + w)^2 = (\bar{u} + v)^2$$

Système équivalent aux relations :

$$2v = u + \bar{w} \qquad (A)$$

ou $$\bar{w} = u \qquad (B)$$

La condition B entraine $(u + w)^2 = 0$ ; un défaut dans l'orientation (I) ne devrait pas être détruit lorsque la lumière est polarisée suivant $(\bar{1}10)$. Or l'expérience montre que les défauts dans l'orientation (I) sont le plus rapidement détruits (figure 10a). Seule la condition (A) est compatible avec les résultats des deux premières expériences. Lorsque la lumière est polarisée suivant l'axe (001), les trois orientations sont équivalentes. Il en résulte que :

$$|u| = |v| = |w| \qquad (C)$$

et d'après la remarque précédente :

$$u = w \qquad (B \text{ non vérifié})$$

La relation (A) entraine $v = 0$. d'où $v = w = 0$ ce qui est absurde.

En conclusion, les résultats expérimentaux sont incompatibles avec l'hypothèse d'un moment dipolaire ayant une orientation fixe.

- Interprétation.

Dans le site ionique de $ClO_3^-$ , il existe trois orientations d'équilibre

.../...

du centre à deux noyaux de chlore. En considérant ce dernier comme une molécule rigide, la situation du centre est similaire à celle d'une particule pouvant effectuer des rotations gênées dans une triple barrière de potentiel de symétrie ternaire. Des mouvements de réorientations du centre peuvent avoir lieu soit par effet tunnel, soit par activation thermique et ont déjà été fréquemment observés pour d'autres centres (12) (13) (14)(15).

Le spectre R.P.E. pourrait ne pas être affecté de manière importante dans le cas d'un mouvement lent de réorientation. Par contre, dans les expériences précédentes, tout se passerait comme si la section efficace d'absorption de chaque centre était égale à la moyenne des sections efficaces relatives aux trois orientations d'équilibre. Nous avons donc essayé d'interpréter les résultats expérimentaux en supposant qu'un centre ($Cl - Cl\text{-}O^-$) dans un site ionique effectue des mouvements de réorientation autour de l'axe ternaire correspondant.

Les figures 10a, 10b, et 10c montrent comment varient en fonction du temps d'illumination en minutes, la hauteur en millimètres de la raie ultime du spectre R.P.E. ($M_I = \frac{3}{2}$) pour $\vec{H}$ parallèle à chacun des trois sites observés :

$\bar{2}11 \longrightarrow$ site 1

$1\bar{2}1 \longrightarrow$ site 2

$11\bar{2} \longrightarrow$ site 3

Nous pouvons rejeter à priori l'hypothèse suivant laquelle l'un des centres se réorienterait autour de l'axe de rotation (111). Dans ce cas en effet les trois orientations donneraient un effet moyen analogue sous l'action de la lumière. Partant du site 1 par exemple, il faut déterminer autour de quel axe

($\bar{1}11$), ($1\bar{1}1$) ou ($11\bar{1}$) ce site se réoriente ; cette détermination entraine celle des axes de réorientation qu'il faut adopter pour les sites 2 et 3, ces trois axes étant distincts. Le tableau VI donne les différents cas possibles que l'on peut envisager.

.../...

TABLEAU VI

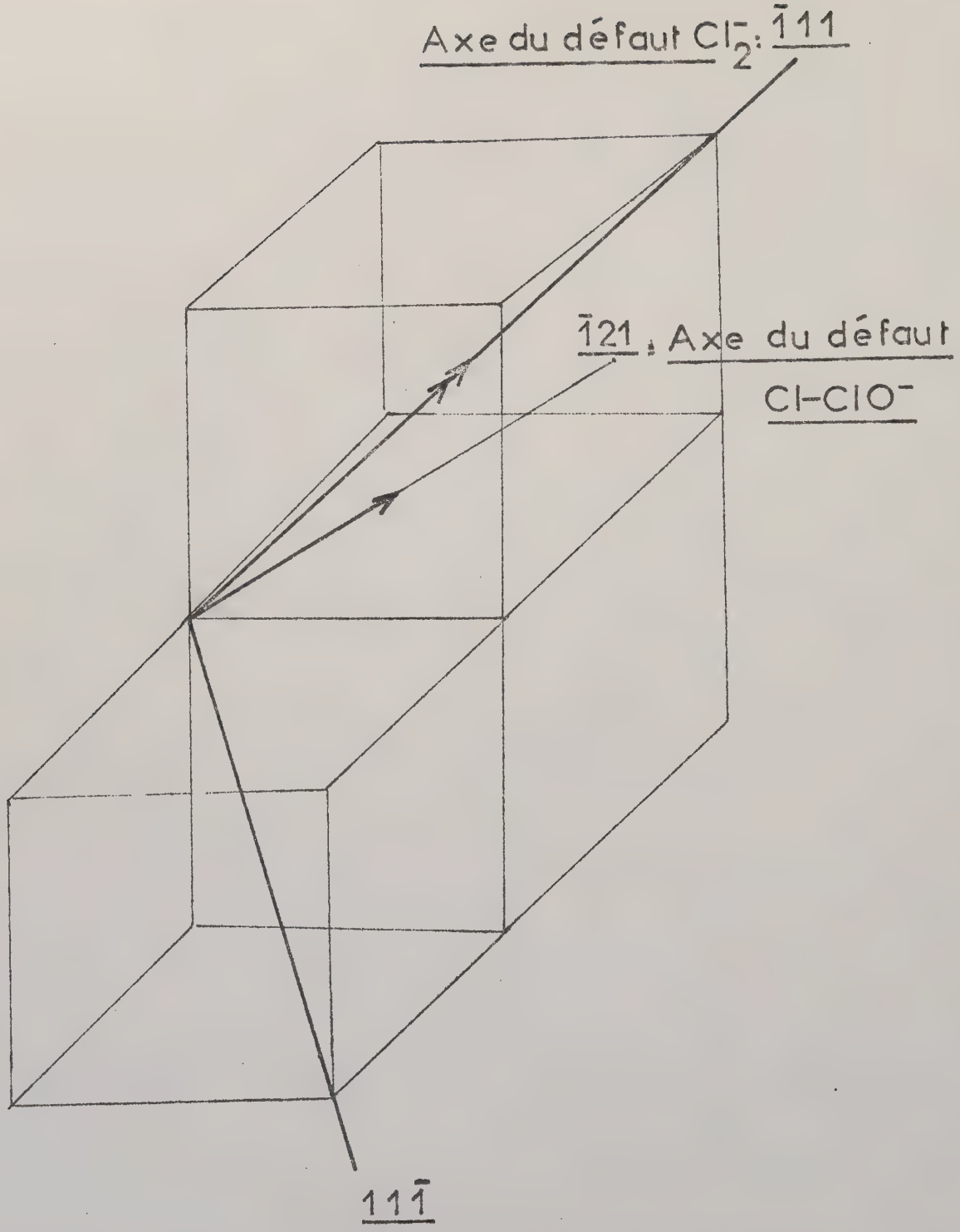
| | SITE 1 ($\bar{w}$ u v) | SITE 2 (v $\bar{w}$ u) | SITE 3 (u v $\bar{w}$) |
|---|---|---|---|
| 1ère hypothèse : CAS a | Axe de réo. : $\bar{1}11$ | Axe de réo. : $1\bar{1}1$ | Axe de réo. : $11\bar{1}$ |
| | Groupe en réo. : | Groupe en réo. : | Groupe en réo. : |
| | $\bar{w}$ u v | v $\bar{w}$ u | u v $\bar{w}$ |
| | $\bar{v}$ w u | u $\bar{v}$ w | w u $\bar{v}$ |
| | $\bar{u}$ v w | w $\bar{u}$ v | v w $\bar{u}$ |
| 2ème hypothèse : CAS b | Axe de réo. : $1\bar{1}1$ | Axe de réo. : $11\bar{1}$ | Axe de réo. : $\bar{1}11$ |
| | Groupe en réo. : | Groupe en réo. : | Groupe en réo. : |
| | $\bar{w}$ u v | v $\bar{w}$ u | u v $\bar{w}$ |
| | v w $\bar{u}$ | $\bar{u}$ v w | w $\bar{u}$ v |
| | u v w | w u v | v w u |
| 3ème hypothèse : CAS c | Axe de réo. : $11\bar{1}$ | Axe de réo. : $\bar{1}11$ | Axe de réo. : $1\bar{1}1$ |
| | Groupe en réo. : | Groupe en réo. : | Groupe en réo. : |
| | $\bar{w}$ u v | v $\bar{w}$ u | u v $\bar{w}$ |
| | $\bar{v}$ w u | u v w | w u v |
| | u $\bar{v}$ w | w u $\bar{v}$ | $\bar{v}$ w u |

A partir du tableau VI, il est possible de calculer les sections efficaces d'absorption moyennes pour chaque site. Elles sont proportionnelles à $\overline{\cos^2(Y,E)}$, la valeur moyenne étant calculée sur les trois sites relatifs au même axe de réorientation. Le tableau VII donne pour E//$\bar{1}10$ et E//$11\bar{2}$ les valeurs de $\overline{\cos^2(Y,E)}$ dans les trois cas : a, b, c.

.../...

TABLEAU VII

| | E//$\bar{1}10$ | E//$11\bar{2}$ |
|---|---|---|
| CAS a<br>$\theta = uv + uw + vw$ | | |
| SITE 1 | $\frac{1}{3}(1 + \theta)$ | $\frac{1}{9}(3 - \theta)$ |
| SITE 2 | $\frac{1}{3}(1 + \theta)$ | $\frac{1}{9}(3 - \theta)$ |
| SITE 3 | $\frac{1}{3}(1 - \theta)$ | $\frac{1}{9}(3 + 5\theta)$ |
| CAS b<br>$\theta' = uv - uw + vw$ | | |
| SITE 1 | $\frac{1}{3}(1 - \theta')$ | $\frac{1}{9}(3 + \theta')$ |
| SITE 2 | $\frac{1}{3}(1 + \theta')$ | $\frac{1}{9}(3 - 5\theta')$ |
| SITE 3 | $\frac{1}{3}(1 - \theta')$ | $\frac{1}{9}(3 + \theta')$ |
| CAS c<br>$\theta'' = uv + uw - vw$ | | |
| SITE 1 | $\frac{1}{3}(1 + \theta'')$ | $\frac{1}{9}(3 - 5\theta'')$ |
| SITE 2 | $\frac{1}{3}(1 - \theta'')$ | $\frac{1}{9}(3 + \theta'')$ |
| SITE 3 | $\frac{1}{3}(1 - \theta'')$ | $\frac{1}{9}(3 + \theta'')$ |




Axe ternaire d'un site ionique

FIG. 10 d

Discussion.

La comparaison entre les résultats du tableau VII et les courbes de cinétique des sites 1, 2 et 3 (figures 10a et 10b) montre que le cas C est le seul à retenir. Il rend compte d'une part, du fait que deux sites sont détruits de manière identique sous l'effet du blanchîment optique dans les deux cas de polarisation envisagés et d'autre part que les sites concernés sont bien le site 2 et le site 3. La figure 10 d montre par exemple les situations respectives du site $\bar{1}21$ et de son axe de réorientation $11\bar{1}$

L'analyse de la forme des courbes de cinétique ne nous a pas permis de définir un mécanisme satisfaisant pour la transformation photochimique:

$$Cl - ClO^- \xrightarrow{h\nu} Cl_2^- + O$$

Néanmoins si l'on suppose que la vitesse de destruction de chaque site est proportionnel au flux moyen absorbé au début de la réaction, il est possible de déterminer la quantité θ" introduite dans le tableau VII (cas c) :

$$\theta'' = u\,v + u\,w - v\,w$$

La vitesse de destruction des centres se définit par :

$$V_i = \frac{dC_i}{dt}$$

où $C_i$ désigne la concentration du cristal en défauts moléculaires et i : 1, 2 ou 3 repère l'un des sites étudiés. A l'origine du blanchîment optique nous pouvons donc écrire d'après l'hypothèse précédente :

$$Vo_i = \left(\frac{dC_i}{dt}\right) = K\ \overline{\cos^2(Y, E)}$$

La détermination des pentes à l'origine des courbes 10a et 10b donne $\left(\frac{dC_i}{dt}\right)_{t=0} = V_{oi}$

Nous pouvons donc écrire :

Pour E// $\bar{1}10$ :

$$\frac{Vo_1}{Vo_2} = \frac{Vo_1}{Vo_3} = \frac{1 + \theta''}{1 - \theta''} \qquad (1)$$

.../...

Pour E// $11\bar{2}$ :

$$\frac{Vo_2}{Vo_1} = \frac{Vo_3}{Vo_1} = \frac{3 + \theta''}{3 - 5\theta''} \qquad (2)$$

Nous avons obtenu à partir des courbes de la figure 10 les valeurs cohérentes 1,25 et 1,30 pour les rapports (1) et (2). D'où :

$$\theta'' \simeq 0,12$$

D'autre part si l'on prend pour le système de cosinus directeurs du site 1 ($\bar{w}$ , u, v) le groupe de paramètres (- 0,866 ; 0,354 ; 0,354) qui définit l'orientation de l'axe magnétique du défaut nous obtenons :

$$\theta'' = (0,354)^2 = 0,12$$

Autrement dit la valeur de $\theta''$ déterminée expérimentalement à partir des courbes décrivant la cinétique de photodestruction du défaut moléculaire $Cl\text{-}ClO^-$ est en excellent accord avec un résultat déjà obtenu dans $KClO_3$ pour ce même centre ( 9 ) : L'axe magnétique et le moment dipolaire électrique du défaut sont parallèles.

Blanchîment d'une lame [110] lorsque E//(001).

Nous avons effectué d'autres blanchîments optiques avec des polarisations différentes de la lumière. Tous les cas examinés s'interprêtent comme dans l'analyse précédente à partir de l'hypothèse d'un centre en réorientation.

Une lame cristalline de plan [110] que l'on blanchit avec E//001 montre que les deux sites du plan (figure 8 ) ont des sections efficaces d'absorption

.../...

égales à k x $(\frac{1}{3})$. Ce résultat est bien en accord avec la figure 10c.

Conclusion.

L'ensemble des résultats expérimentaux du blanchîment optique du défaut moléculaire Cl-$ClO^-$ observé dans $NaClO_3$ peut s'interprêter avec les hypothèses suivantes :

1°) - L'axe magnétique et le moment dipolaire électrique de la molécule Cl-$ClO^-$ sont parallèles comme dans $KClO_3$

2°) - La molécule, à température ambiante, se réoriente autour de l'axe du site anionique.

2°/ -Guérison du défaut moléculaire en lumière polarisée. Observation d'un dichroïsme en absorption optique .

A titre de contrôle, nous allons montrer que le mouvement de réorientation des défauts permet d'expliquer un faible dichroïsme dans la bande d'absorption du centre à deux noyaux chlore.

L'observation de l'effet du blanchîment sur un site du cristal est possible en R.F.E. mais ne l'est plus en absorption optique car la densité optique mesurée est due à tous les centres présents dans le cristal. Nous avons pu cependant observer un dichroïsme de l'absorption lorsque l'on guérit un cristal contenant des centres Cl-$ClO^-$ avec de la lumière polarisée. Cet effet s'interprête dans le cadre de l'hypothèse d'une molécule qui se réoriente autour de l'axe du site anionique.

Le tableau VIII donne pour E//$(\bar{1}10)$les valeurs moyennes de $\cos^2(\vec{Y},\vec{E})$ calculées pour chaque axe de réorientation. Nous avons posé : $\theta = u\,v + u\,w - v\,w$.

.../...

TABLEAU VIII

| Cosinus directeurs du moment dipolaire électrique | | | Axe de réorientation | $\cos^2(Y,E)$ |
|---|---|---|---|---|
| w $\bar{u}$ v | v w $\bar{u}$ | $\bar{u}$ v w | (111) | $\frac{1}{3}(1+\theta)$ |
| v $\bar{w}$ u | u v w | w u $\bar{v}$ | ($\bar{1}$11) | $\frac{1}{3}(1-\theta)$ |
| u v $\bar{w}$ | w u v | $\bar{v}$ w u | (1$\bar{1}$1) | $\frac{1}{3}(1-\theta)$ |
| $\bar{w}$ u v | v w u | u $\bar{v}$ w | (11$\bar{1}$) | $\frac{1}{3}(1+\theta)$ |

Chaque site se détruit comme $\overline{k \cos^2 (\vec{Y},\vec{E})}$

Le tableau suivant donne la contribution de chaque site à l'absorption lorsque l'on détermine la densité optique à travers un plan [ 110 ] en lumière polarisée telle que E// [001] :

TABLEAU IX

| | | |
|---|---|---|
| $v^2[1 - \frac{k}{3}(1+\theta)]$ | $u^2[1 - \frac{k}{3}(1+\theta)]$ | $W^2[1 - \frac{k}{3}(1+\theta)]$ |
| $u^2[1 - \frac{k}{3}(1-\theta)]$ | $w^2[1 - \frac{k}{3}(1-\theta)]$ | $v^2[1 - \frac{k}{3}(1-\theta)]$ |
| $w^2[1 - \frac{k}{3}(1-\theta)]$ | $v^2[1 - \frac{k}{3}(1-\theta)]$ | $u^2[1 - \frac{k}{3}(1-\theta)]$ |
| $v^2[1 - \frac{k}{3}(1+\theta)]$ | $u^2[1 - \frac{k}{3}(1+\theta)]$ | $w^2[1 - \frac{k}{3}(1+\theta)]$ |

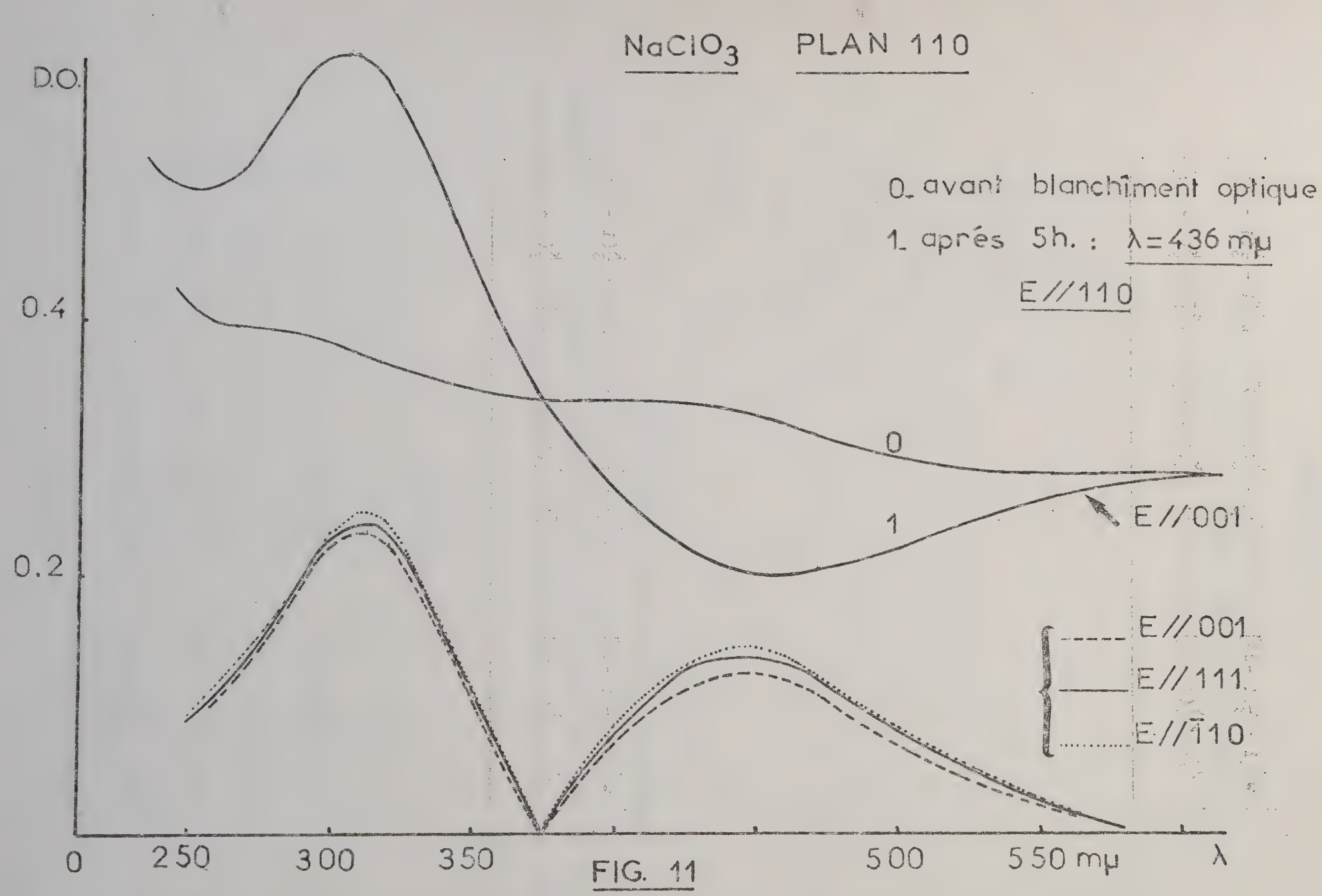



FIG. 11

Dichroïsme de l'absorption optique dans $NaClO_3$ blanchi optiquement. La densité optique au maximum de la bande attribuée à $Cl\text{-}ClO^-$ (460 mμ) est telle que : $D.O._{(\bar{1}10)} > D.O._{(111)} > D.O._{(001)}$ pour les centres non détruits du cristal de référence.

La D.O. moyenne par site pour E//001 après blanchîment avec E//$\bar{1}$10 est donc :

$$D_{001} = \frac{3 - k}{9}$$

Lorsque E//($\bar{1}$10), un calcul analogue fournit :

$$D_{\bar{1}10} = \frac{3 - k}{9} - \frac{k\,\theta^2}{9}$$

Enfin avec E//($\bar{1}$11) :

$$D_{\bar{1}11} = \frac{3 - k}{9} - \frac{2k\theta^2}{27}$$

On a donc la relation d'ordre :

$$D_{\bar{1}10} < D_{\bar{1}11} < D_{001}$$

Ce résultat permet d'interprèter le dichroïsme de la densité optique mesurée sur une lame (110) pour les trois polarisations de la lumière :

E//001 E//$\bar{1}$10 E//$\bar{1}$11 (figure 11)

.../...

$NaClO_3$ PLAN 110

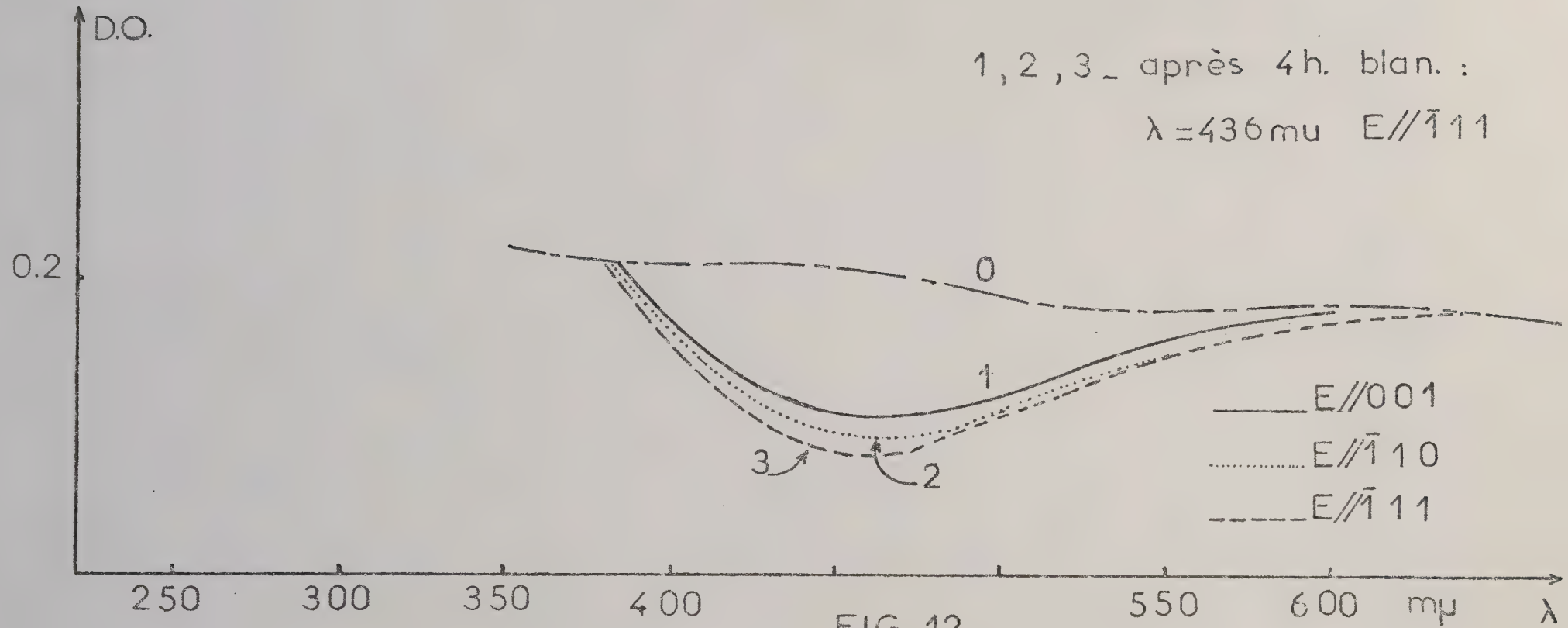



FIG 12

Dichroïsme de l'absorption optique dans $NaClO_3$ blanchi optiquement à λ = 436 mu avec E //$\bar{1}$11. Pour les centres non détruits on a bien : $D.O._3 > D.O._2 > D.O._1$

Lorsque pour un même plan cristallographique [110] la lumière de blanchiment optique est polarisée de telle sorte que $E//(\bar{1}11)$ la relation d'ordre précédente est modifiée. On obtient en effet :

$$D_{001} = \frac{3 - k}{9}$$

$$D_{\bar{1}10} = \frac{3 - k}{9} - 2\,\frac{k\theta^2}{27}$$

$$D_{\bar{1}11} = \frac{3 - k}{9} - 4\,\frac{k\theta^2}{27}$$

D'où :

$$D_{\bar{1}11} < D_{\bar{1}10} < D_{001}$$

La figure 12 montre que le dichroïsme de la densité optique a bien le sens indiqué par la relation d'ordre précédente.

Conclusion.

On peut estimer l'importance du dichroïsme par le calcul des écarts $D_{\bar{1}10} - D_{001}$ et $D_{\bar{1}11} - D_{001}$, en reportant la valeur $\theta = 0{,}12$ dans les relations précédentes. Les valeurs obtenues :

$$D_{\bar{1}10} - D_{001} = 1{,}8.10^{-2}$$

$$D_{\bar{1}11} - D_{001} = 7.10^{-2}$$

expliquent la faible différence de la densité optique observée sur les bandes des courbes 11 et 12.

Conclusion.

Comme pour l'observation en R.P.E., le dichroïsme de l'absorption optique s'explique par des réorientations de la molécule $Cl\text{-}ClO^-$ dans le réseau cubique du chlorate de sodium autour des axes du site anionique. L'axe magnétique est parallèle à la direction du moment dipolaire électrique du centre qui coïncide avec l'axe de la molécule (chapitre II).

# B I B L I O G R A P H I E


1. W. KANZIG
Phys. Rev. 99 - p. 1890 - 1955

2. J. CASTNER, W. KANZIG
J. Phys. Chem. Sol. 3 - 178 - 1957

3. C.J. DELBECQ, B. SMALLER, P.H. YUSTER
Phys. Rev. III - 1235 - 1958

4. D. SCHOEMACKER
Phys. Rev. 149 - 1966

5. D. DREYBRODT-SIBLER
J. Phys. 28 C4 - 89 - 1967

6. T.L. GILBERT
Color Centers in Alki-Halides. Int. Symp. Ilnois - Oct. 1965

7. A. C. WAHL, P.J. BERTONCINI, G. DAS, T.L. GILBERT
Int. Journ. of Quant. Chem. - vol. 15 - p. 123 - 1967

8. T.L. GILBERT et A.C. WAHL (à paraître

9. J.C. FAYET, B. THIEBLEMONT
J. Phys. Coll. C4 suppl. 8-9 - P. 4-93 - 1967

10. J.C. FAYET
Thèse - Faculté des Sciences Orsay - 1968

11. J.C. FAYET, B. THIEBLEMONT, C. PARISET
C.R.Ac.Sc. Série B - p. 177 - t. 268 - 1969

12. C. J. DELBECQ, E. HUTCHINSON, D. SCHOEMAKER, E.L. YASAISTIS, P.H. YUSTER
Phys. Rev. 187 n° 3 p. 1103 - 1969

13. H. ZELDES
Proc. Int. Conf. Param. Res. - Jérusalem - 1962

14. Chapitre I de ce travail : La molécule $O_3^-$

15. V. NARAYANAMURTI, R.O. POHL
Rev. of Modern physics 42 n°2 - 201 - 1970

# C H A P I T R E  IV

## ETUDE PAR R.P.E. DE L'ION MOLECULAIRE $Cl_2^-$ DANS $NaClO_3$ IRRADIE AUX RAYONS γ ET BLANCHI OPTIQUEMENT. MISE EN EVIDENCE DE LA MOBILITE DE L'ION

---


pages

I. - Résultats expérimentaux ..... 69

a) A la température ambiante ..... 69

b) A la température de l'azote liquide ..... 71

II.- Interprétation. Mobilité de l'ion $Cl_2^-$ ..... 73

III- Conclusion ..... 76

IV.- Bibliographie ..... 77


---

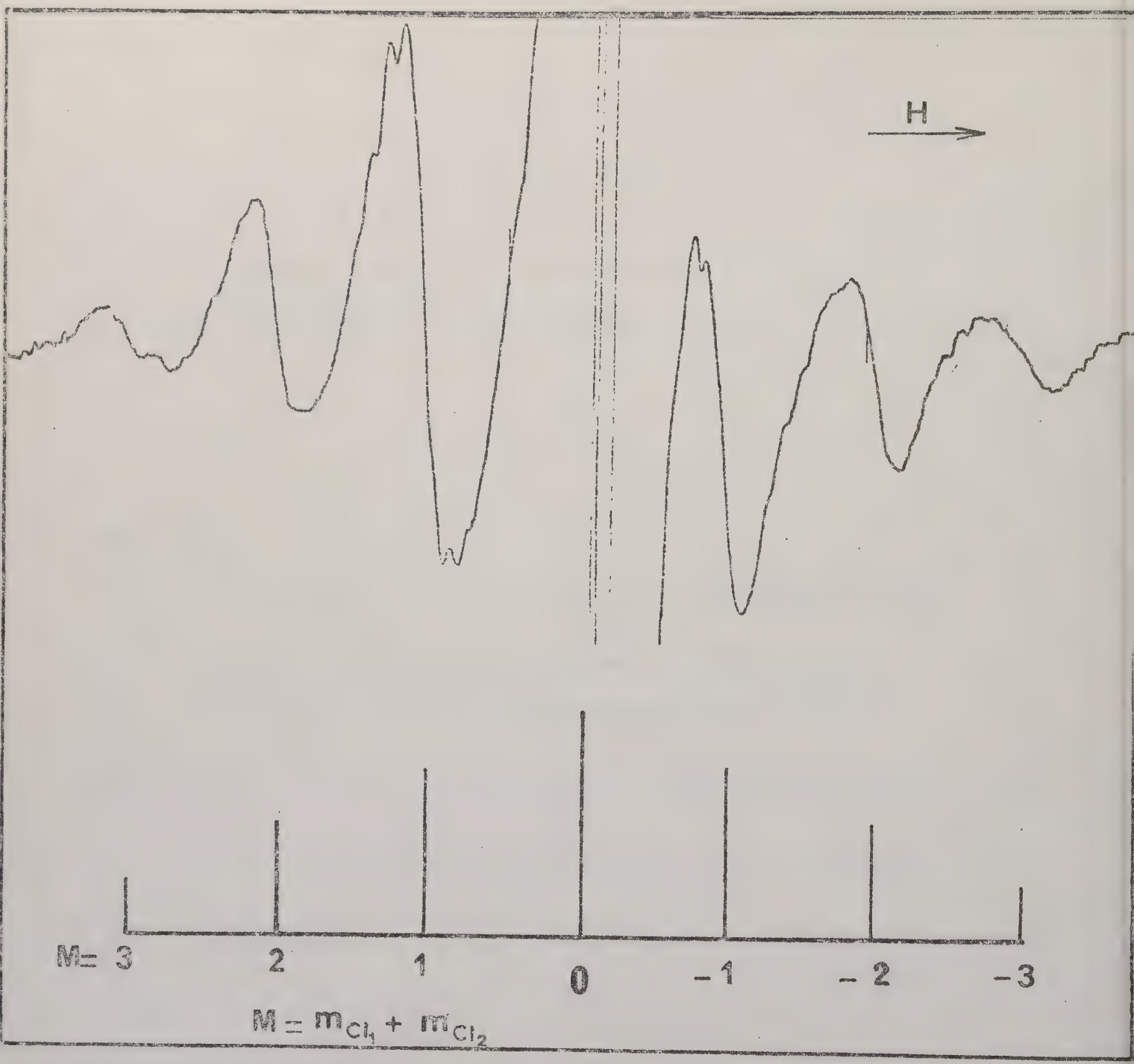



FIG 1

Spectre R.P.E. de $Cl_2^-$ dans $NaClO_3$ à température ambiante.

Le champ magnétique $\vec{H}$ est parallèle à (001)

## I. - RESULTATS EXPERIMENTAUX.

### a) A température ambiante :

Le spectre R.P.E. d'un cristal de $NaClO_3$ irradié aux rayons $\gamma$ puis blanchi aux U.V. révèle une structure hyperfine à sept raies due à deux noyaux de chlore. La figure 1 montre le spectre obtenu lorsque le champ magnétique $\vec{H}$ est parallèle à (001). Les raies, larges pour $\vec{H}$ en orientation générale, deviennent un peu plus fines lorsque $\vec{H}$ est parallèle aux directions cristallographiques (001), (110) et (111). Les intensités relatives des raies dans ces trois orientations sont comme 4, 2 et 3. Ce résultat est caractéristique d'un centre ayant la symétrie axiale autour des axes ternaires $\vec{C_3}$ du cube. $\theta$ désignant l'angle que fait le champ magnétique $\vec{H}$ avec les axes $\vec{C_3}$, le tableau I donne les valeurs de $\cos^2\theta$ et la dégénérescence correspondante pour les trois orientations considérées du champ $\vec{H}$.

| $\vec{H}$ \ $\vec{C_3}$ | 111 | $\bar{1}11$ | $1\bar{1}1$ | $11\bar{1}$ | Dégénérescence |
|---|---|---|---|---|---|
| 001 | $\frac{1}{3}$ | $\frac{1}{3}$ | $\frac{1}{3}$ | $\frac{1}{3}$ | 4 |
| 110 | $\frac{2}{3}$ | 0 | 0 | $\frac{2}{3}$ | 2 et 2 |
| 111 | 1 | $\frac{1}{9}$ | $\frac{1}{9}$ | $\frac{1}{9}$ | 1 et 3 |

TABLEAU I

.../...

Les valeurs de g et du couplage hyperfin sont fournies par :

$$g^2 = g_{//}^2 \cos^2\theta + g_{\perp}^2 \sin^2\theta \qquad (1)$$

$$A^2g^2 = A_{//}^2 g_{//}^2 \cos^2\theta + A_{\perp}^2 g_{\perp}^2 \sin^2\theta \qquad (2)$$

où $g_{//}$, $g_{\perp}$, $A_{//}$, $A_{\perp}$ sont les paramètres du Hamiltonien de spin :

$$H = g_{//}H_{//}S_{//} + g_{\perp}H_{\perp}S_{\perp} + A_{//}I_{//}S_{//} + A_{\perp}I_{\perp}S_{\perp}$$

Le tableau II donne les valeurs expérimentales obtenues pour g et l'écart hyperfin ΔH entre les raies extrêmes du spectre.

TABLEAU II

| | g | ΔH (Gauss) |
|---|---|---|
| H//001 | $2{,}0204 \pm 5.10^{-4}$ | 318 ± 5 |
| H//110 | $2{,}0168 \pm 5.10^{-4}$ | 386 ± 5 |
| H//111 | $2{,}0189 \pm 5.10^{-4}$ | 354 ± 5 |

Le calcul des paramètres du Hamiltonien de spin à partir des relations (1) et (2) s'effectue en utilisant les valeurs de $\cos^2\theta$ du tableau I. Pour $H_{//}(110)$,

.../...

$Cl_2^-$ dans $NaClO_3$ à 90° K

H // 111

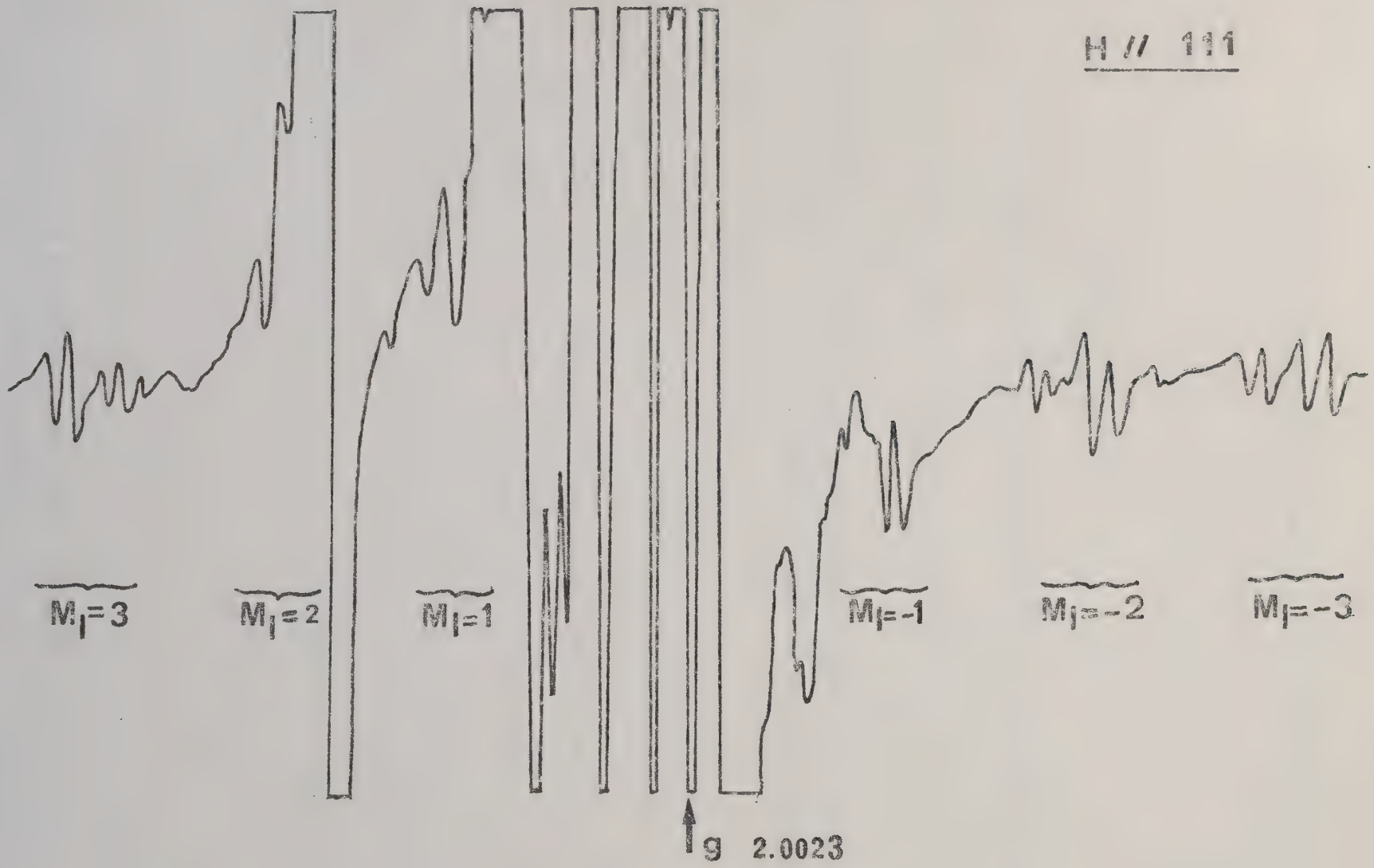



FIG 5 bis

l'indétermination sur $\cos^2\theta$ ($\cos^2\theta=\frac{2}{3}$ ou bien $\cos^2\theta=0$) se lève en considérant que pour les trois orientations du champ magnétique. , les valeurs de g et de $\Delta H$ doivent varier de façon monotone avec sin $\theta$. Les valeurs expérimentales sont donc relatives à $\theta = 90°$.

Les résultats sont peu précis. D'une part les raies sont larges, d'autre part les résultats expérimentaux sont relatifs à des valeurs de $\theta$ comprises entre 55° et 90°. Il en résulte une incertitude importante pour les paramètres du Hamiltonien de spin $g_{//}$ et $A_{//}$ qui correspondent à $\theta = 0°$.

Nous avons obtenu avec les valeurs expérimentales du tableau II :

$g_{//} = 2{,}0273 \pm 5.10^{-4}$ $\qquad$ $A_{//} = (15 \pm 10)$ gauss

$g_{\perp} = 2{,}0172 \pm 5.10^{-4}$ $\qquad$ $A_{\perp} = (63 \pm 3)$ gauss

Ces valeurs expliquent à postériori l'impossibilité d'observer le spectre pour de faibles valeurs de $\theta$. En effet, le couplage hyperfin est alors faible, le système de raies est plus resserré et disparaît dans le paquet central.

Ces valeurs sont très différentes de celles qui caractérisent $Cl_2^-$ observé dans $KClO_3$ ou $KClO_4$ à température ambiante et dénotent par conséquent un comportement particulier de la molécule dans le réseau cubique de $NaClO_3$.

b) A la température de $N_2$ liquide.

Le spectre R P E de $Cl_2^-$ est profondément modifié par abaissement de température ; il devient très anisotrope. Le plus grand écart hyperfin est obtenu lorsque $\vec{H}$ est parallèle aux axes ternaires du cristal. (Fig. 1 bis)

Chaque raie hyperfine est de plus dédoublée. Il s'agit d'un phénomène supplémentaire faible qui a déjà été observé dans les mailles cristallines de $KClO_3$ et $B_a(ClO_3)_2)H_2O$.[7] Nous avons donc mesuré les valeurs de g et de l'écart hyperfin, en considérant le centre de chaque doublet. Nous avons effectué des

.../...

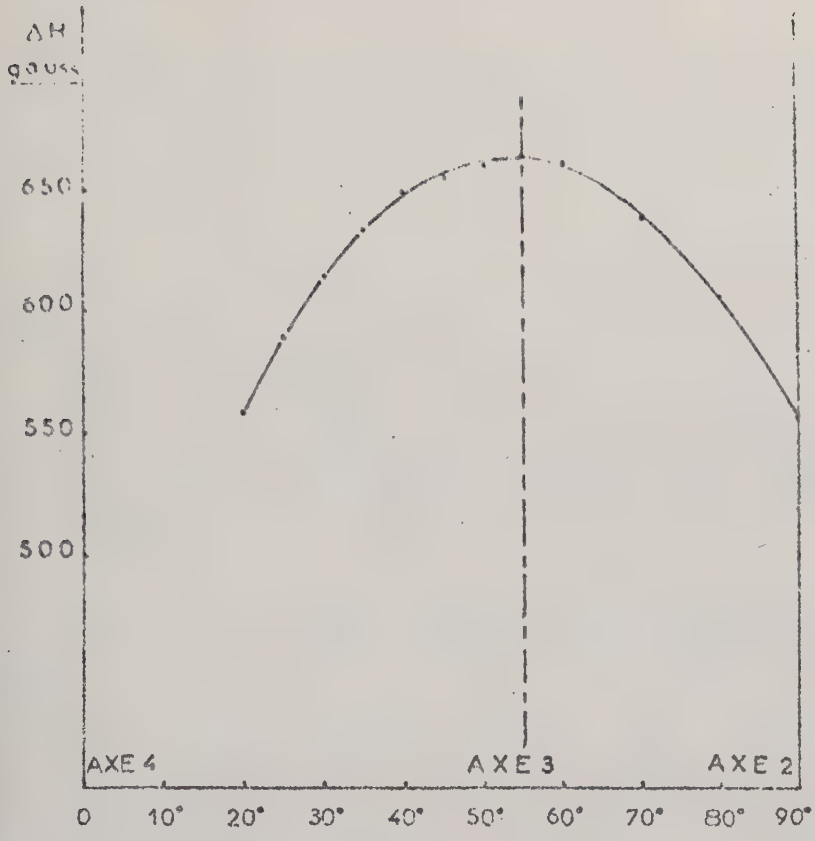



FIG. 2

Figure 2 :

$Cl_2^-$ dans $NaClO_3$

Variations du plus grand écart hyperfin ΔH mesuré à la température de l'azote liquide.

Le champ magnétique tourne autour de $(\bar{1}10)$

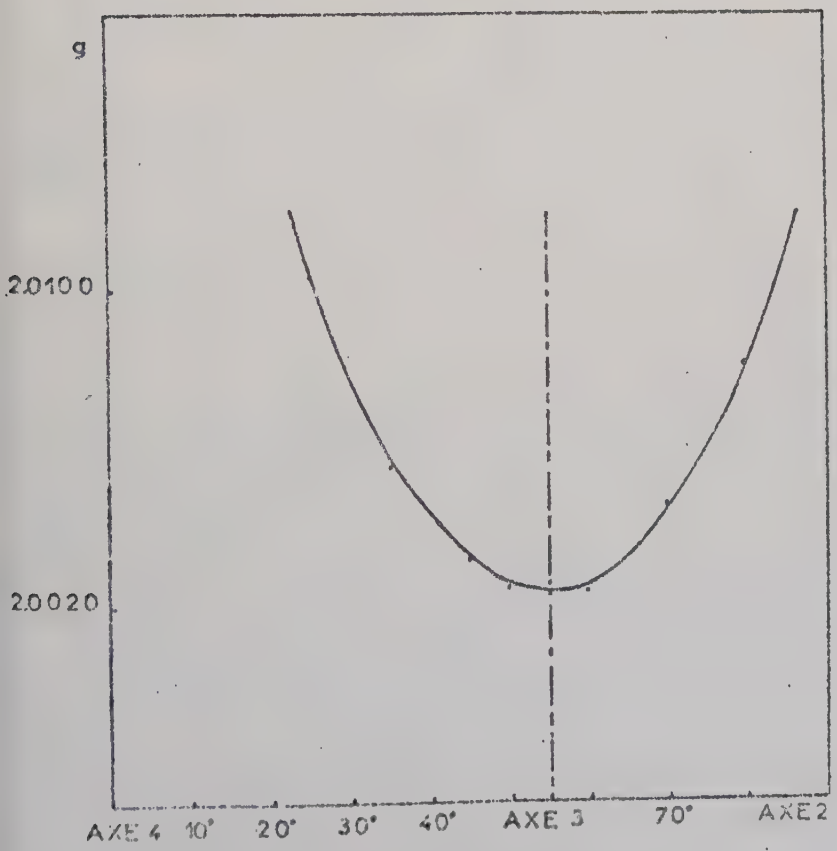



FIG. 3

Figure 3 :

$Cl_2^-$ dans $NaClO_3$ à la température de l'azote liquide.

Valeurs de g déterminées de 5° en 5°

Le champ magnétique tourne autour de $(\bar{1}10)$

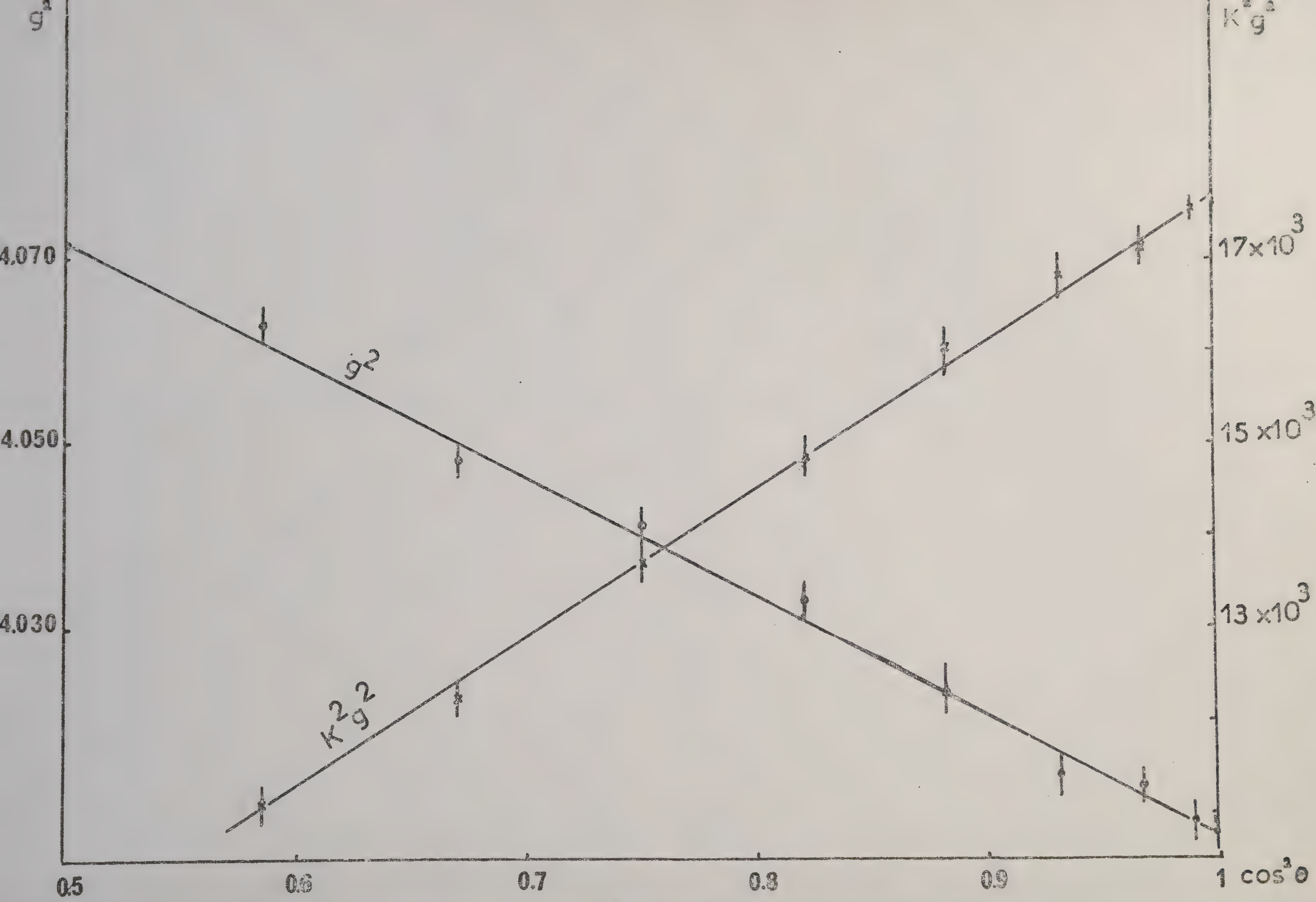

g²
K²g²
4.070
4.050
4.030
17x10³
15 x10³
13 x10³
g²
K²g²
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1 cos³θ

Fig 4

mesures tous les 5°, par rotation du champ magnétique autour d'un axe (110). Les courbes d'anisotropie sont représentées sur les figures 2 et 3. Les paramètres du Halmitonien de spin sont obtenus à partir des relations (1) et (2) en effectuant une méthode de moindres carrés sur l'ensemble des valeurs expérimentales. L'incertitude sur les mesures résulte ici du très grand nombre de raies du spectre qui viennent en recouvrement lorsque l'écart hyperfin diminue. Des mesures précises ne sont possibles qu'entre $\theta = 20°$ et $\theta = 80°$, à cause du recouvrement de raies dû à l'existence de plusieurs orientations pour le centre. Il en résulte une incertitude importante sur les valeurs calculées des paramètres du Hamiltonien de spin.

Avec douze valeurs expérimentales nous avons obtenu :

$g_{//} = 2{,}0020 \pm 5.10^{-4}$ $\qquad$ $A_{//} = (110 \pm 2)$ gauss

$g_{\perp} = 2{,}0340 \pm 10.10^{-4}$ $\qquad$ $A_{\perp} = (29 \pm 4)$ gauss

La figure 4 montre les valeurs expérimentales de $g^2$ et $K^2 g^2$ (relations 1 et 2) en fonction de $\cos^2\theta$.

Conclusion.

a) les valeurs obtenues pour g et A sont tout à fait analogues aux valeurs déterminées pour $Cl_2^-$ dans $KClO_3$ et $(BaClO_3)_2H_2O$ dans les mêmes conditions de température ( 1).

b) l'axe de la molécule est orienté suivant les axes ternaires du cristal. A ce stade de l'étude il est impossible de lever l'indétermination sur l'orientation de l'ion dans le site anionique.

Les orientations représentées sur la figure 5 sont également possibles.

.../...

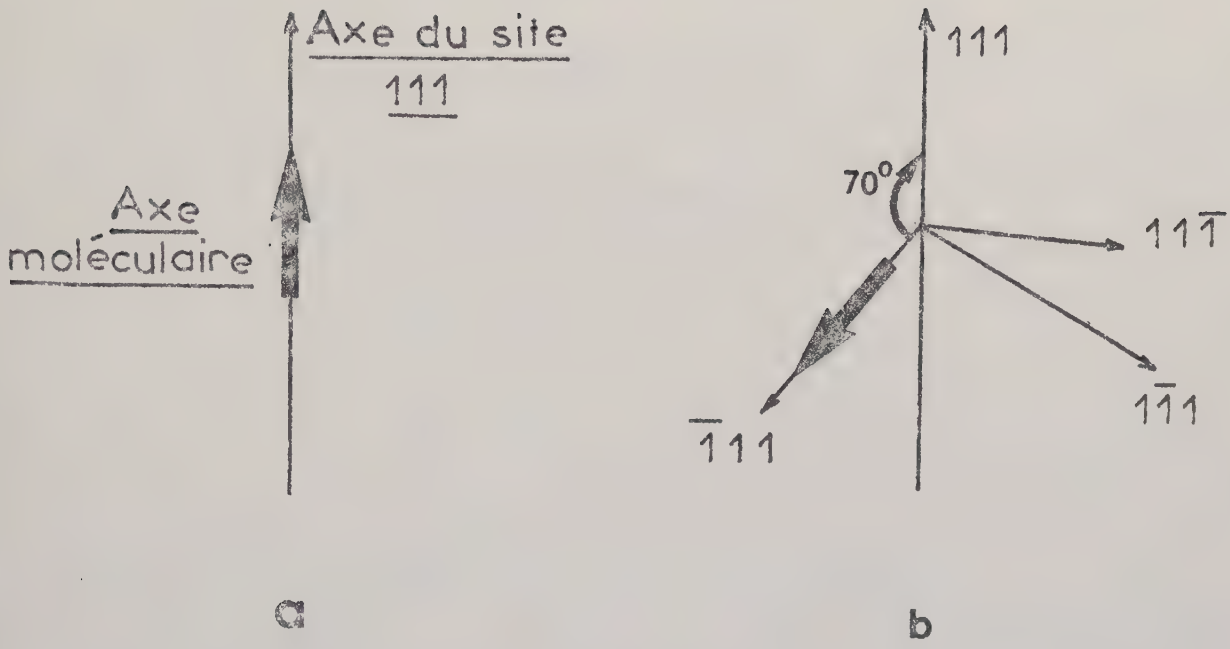



FIG 5

Les deux orientations possibles du défaut moléculaire $Cl_2^-$ dans un site anionique de $NaClO_3$

c) les valeurs obtenues à basse température sont fondamentalement différentes de celles obtenues à l'ambiante:

à 80°k :

$g_{//}$ est inférieur à $g_{\perp}$

$A_{//}$ est supérieur à $A_{\perp}$

à 300°k la situation est inversée :

$g_{//} > g_{\perp}$

$A_{//} < A_{\perp}$

2°/ - Interprétation - Mobilité de l'ion $Cl_2^-$.

Les valeurs des paramètres du Hamiltonien de spin déterminées à température ambiante sont presque isotropes. Elles peuvent correspondre aux valeurs moyennes résultant d'un centre en réorientation rapide autour des axes du site anionique. Par abaissement de température, le mouvement de l'ion serait partiellement ou totalement bloqué et les paramètres observés, caractéristiques d'un centre figé dans un puits de potientiel unique. Nous allons montrer que cette hypothèse permet d'interprèter les résultats que l'on obtient en R P E à la température ambiante.

Si l'orientation de l'ion $Cl_2^-$ , dans un site ionique est celle représentée sur la figure 5b, il existe par raison de symétrie, deux autres positions d'équilibre.

En supposant que l'ion $Cl_2^-$ se réoriente rapidement à température ambiante, le Hamiltonien qui décrit le spectre R P E est le Hamiltonien moyen sur les trois positions. L'expression de ce dernier est alors :

.../...

$$H = \frac{1}{2}\left[g_{//}\sin^2\theta + g_{\perp}(1+\cos^2\theta)\right] H_x S_x$$

$$+ \frac{1}{2}\left[g_{//}\sin^2\theta + g_{\perp}(1+\cos^2\theta)\right] H_y S_y$$

$$+ \left[g_{//}\cos^2\theta + g_{\perp}\sin^2\theta\right] H_z S_z$$

$$+ \frac{1}{2}\left[A_{//}\sin^2\theta + A_{\perp}(1+\cos^2\theta)\right] I_x S_x$$

$$+ \frac{1}{2}\left[A_{//}\sin^2\theta + A_{\perp}(1+\cos^2\theta)\right] I_y S_y$$

$$+ \left[A_{//}\cos^2\theta + A_{\perp}\sin^2\theta\right] I_z S_z$$

où z désigne l'axe ternaire du site anionique, et $\theta$ l'angle que fait l'axe moléculaire avec l'axe ternaire.

Dans le modèle que nous proposons le spectre R P E est donc à 300° K, caractéristique d'un centre à symétrie axiale autour des axes ternaires.

Si l'on fait $\theta = 70°$ dans la relation qui définit $g_z$, on obtient à partir de $g_{//}$ et $g_{\perp}$ déterminés à 30°k, les paramètres du Hamiltonien de spin à 300° K :

$$g_{//}^{300°} = 2{,}0304 \pm 9.10^{-4}$$

$$g_{\perp}^{300°} = 2{,}0198 \pm 8.10^{-4}$$

De la même manière

$$A_{//}^{300°} = (38 \pm 4)\text{gauss}$$

$$A_{\perp}^{300°} = (65 \pm 4)\text{gauss}$$

.../...

Les valeurs expérimentales sont par ailleurs :

$$g_{//}^{300°} = 2{,}0270 \pm 5.10^{-3}$$

$$g_{\perp}^{300°} = 2{,}0170 \pm 20.10^{-4}$$

$$A_{//}^{300°} = (15 \pm 10) \text{ gauss}$$

$$A_{\perp}^{300°} = (63 \pm 3) \text{ gauss}$$

On constate un très bon accord pour les paramètres $g_{\perp}$ et $A_{\perp}$. L'accord est moins bon pour $g_{//}$ et $A_{//}$. Mais d'après les remarques précédentes, l'incertitude est forte sur ces dernières valeurs.

En conclusion, le modèle que nous venons de décrire rend compte de manière assez satisfaisante des valeurs des paramètres du Hamiltonien de spin obtenues expérimentalement.

Remarque :

Dans l'étude à 90°k, il n'est pas possible de déterminer le signe de la composante perpendiculaire du tenseur hyperfin : $A_{\perp} = \pm (29 \pm 4)$ gauss.

Nous avons utilisé dans le calcul précédent la détermination $A_{\perp} = (+ 29 \pm 4)$ gauss.

Avec la valeur $A_{\perp} = - 29$ gauss, nous aurions trouvé $A_{\perp}^{300°} = 35$ gauss, au lieu de la valeur $A_{\perp} = 65$ gauss voisine de la détermination expérimentale.

.../...

Dans la mesure où notre modèle est exact, nous pouvons en déduire que $A_{\perp} > 0$ pour $Cl_2^-$. Ce résultat était admis pour $V_k$, à la suite de considérations théoriques.(2) Nous venons d'en fournir une justification expérimentale.

3°/ - Conclusion.

L'hypothèse d'un ion moléculaire $Cl_2^-$ en mouvement de réorientation autour des axes ternaires du réseau cubique de $NaClO_3$, permet d'interpréter de manière satisfaisante les valeurs obtenues à température ambiante du facteur de décomposition spectrale et du couplage hyperfin. Cette mobilité de l'ion dans $NaClO_3$ est un fait original dans les chlorates et perchlorates où ce phénomène n'a pas encore été observé. Par contre de tels mouvements de réorientation de $V_k$ sont bien connus dans les halogénures alcalins. Comme exemples analogues de défauts moléculaires qui se réorientent il faut citer $V_1$ et H dans KCl (3) (4) et $NO_2^-$ dans les nitrates ( 5 ). Le processus d'activation peut être dû à l'agitation thermique ; nous avons proposé au chapitre I de ce travail un modèle d'étude en fonction de T pour interpréter les sauts de l'ion $O_3^-$ entre deux sites dans la maille de $KClO_3$.

x

x x

# B I B L I O G R A P H I E

1. J. C. FAYET
Thèse Orsay - 1968

2. D. SCHOEMACKER
Phys. Rev. 149 n° 2 - 693 - 1966

3. C. J. DELBECQ, E. HUTCHINSON, D. SCHOEMACKER, E.L. YASAITIS, P.H. YUSTER
Phys. Rev. 187 n° 3 - 1103 - 1969

4. K. BACHMANN, W. KANZIG
Phys. Kondensierten Materie 7 - 284 - 1968

5. H. ZELDES
Proc. Int. Conf. Param. Res. - Jérusalem - 1962

# C H A P I T R E  V

## ETUDE GENERALE DES PROPRIETES DE $Cl_2^-$ DANS LES CHLORATES

## APPLICATION DES CALCULS S.C.F.-M.O.

---


pages

I. - Introduction ..... 79

II.- Théorie des propriétés magnétiques optiques et vibrationnelles de $Cl_2^-$

A) Configuration électronique ..... 81

B) Le Hamiltonien de spin

1°/-Le tenseur hyperfin ..... 82

2°/-Le tenseur g ..... 85

C) Transition optique ..... 86

III- Tenseur hyperfin et fréquence vibrationnelle de $Cl_2^-$ ..... 87

IV.- Analyse des résultats expérimentaux

A) Paramètres du Hamiltonien de spin

1) Tenseur hyperfin ..... 89

2) Tenseur g ..... 93

B) Absorption optique ..... 94

C) Application et discussion de l'hypothèse de Dreybrodt ..... 95

Bibliographie ..... 98

# RESULTATS GENERAUX SUR $Cl_2^-$ DANS LES CHLORATES

# COMPARAISON AVEC LES PROPRIETES DES CENTRES $V_K$,

# ET AVEC LES RESULTATS DE CALCULS -S.C F., M.O.-

-=-=-=-=-=-=-=-=-=-=-

## I. - INTRODUCTION.

L'ion moléculaire libre $Cl_2^-$ ne semble jamais avoir été observé, et il n'existe aucune donnée spectroscopique à son sujet. Une bande d'absorption ultraviolette lui a été attribuée dans des solutions acqueuses de chlorures irradiées ( 1 ). Cette attribution est cependant très incertaine.

Les seules données que l'on possède sont les calculs (S.C.F.,M.O.) entrepris par l'équipe Wahl, Das, Bertoncini, Gilbert à l'Argonne Laboratory( 2 ), sur les molécules diatomiques, et en particulier sur les ions $(X\ Y)^-$ ou X et Y sont les halogènes. La validité de ce dernier calcul n'a pu être contrôlée par des mesures spectroscopiques.

Ces calculs ont manifestement été entrepris à cause des nombreux résultats expérimentaux obtenus sur les centres $V_K$, depuis les travaux initiaux de Kanzig ( 3 ). Le centre $V_K$ présente qualitativement les propriétés spectroscopiques d'un ion moléculaire localisé dans le réseau. Il possède également les propriétés d'un trou positif, partagé entre deux sites ioniques. Il est doué de mobilité, et les niveaux moléculaires excités sont très voisins de la bande de conduction. Ce double aspect se présente dans les différents traitements théoriques pour le centre $V_K$. Song (20) par exemple, utilise la théorie des bandes. D'autres au contraire, partent des résultats sur la molécule libre, et traitent l'intéraction défaut-cristal comme une perturbation du Hamiltonien moléculaire.Cette dernière méthode est celle choisie par l'équipe de l'Argonne Laboratory qui a calculé l'influence du réseau cristallin sur l'ion moléculaire (4).

.../...

Les résultats de ces calculs ne sont qu'en accord semi-quantitatif avec les résultats expérimentaux. Le problème se posait donc de savoir si les données théoriques de départ, c'est à dire les résultats sur l'ion libre, n'étaient pas erronés.

Dans les chlorates et perchlorates irradiés, un centre possèdant les caractéristiques de l'ion $Cl_2^-$ peut être facilement formé. Il est localisé dans les sites ioniques, et les seuls mouvements qu'il semble pouvoir effectuer sont des mouvements de réorientation "in situ". D'après les nombreux résultats expérimentaux connus sur d'autres centres moléculaires dans les nitrates, chlorates et perchlorates, il est légitime de penser que les propriétés spectroscopiques de $Cl_2^-$ dans les chlorates sont très voisines de celles de l'ion libre.

C'est pour cela qu'il nous a semblé intéressant d'effectuer une analyse systématique des résultats expérimentaux obtenus par Fayet et par nous, à la lumière des résultats théoriques de Wahl. Nous nous sommes également attachés à contrôler la validité de quelques théories annexes, notamment celle de Dreyhrodt(5 )

Nous avons constaté un accord en général satisfaisant entre résultats expérimentaux et résultats de calcul. Nous pensons donc que nos résultats constituent, dans une certaine mesure, une preuve de la validité des calculs (S.C.F., M.O.) de Wahl et Coll, sur l'ion libre.

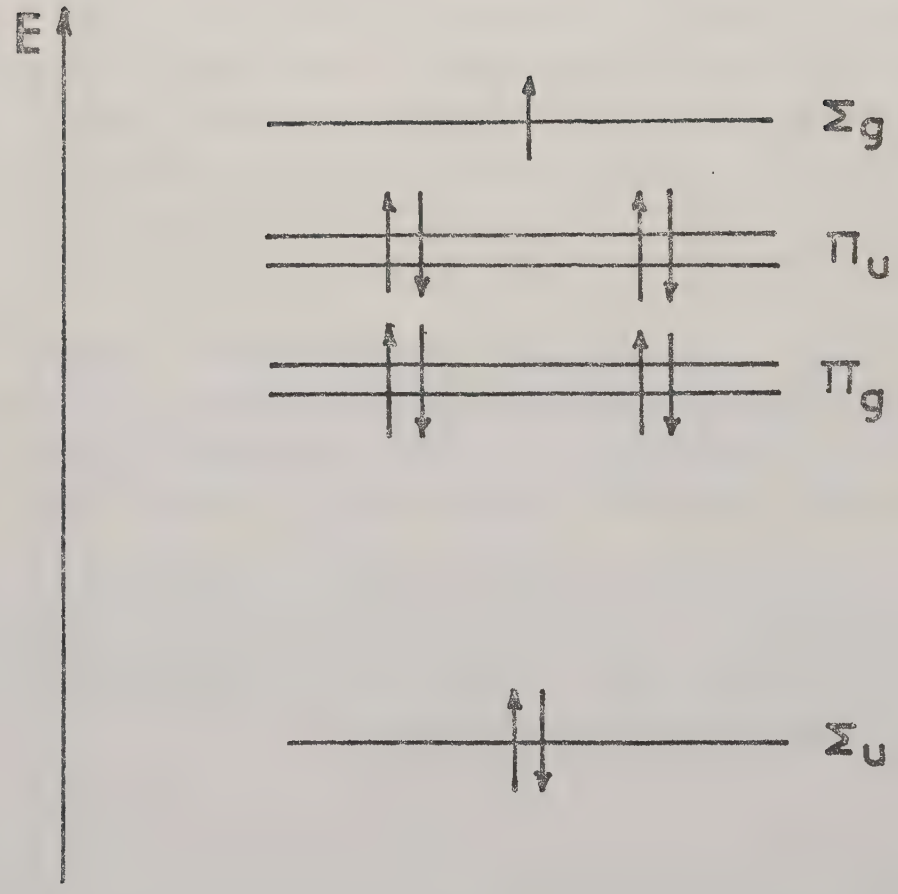



FIG. 1

## II. - THEORIE DES PROPRIETES MAGNETIQUES, OPTIQUES ET VIBRATIONNELLES DE $Cl_2^-$.

### A) Configuration électronique :

Les ions moléculaires de type $X_2^-$ où X est un halogène, possèdent la configuration électronique schématisée sur la figure 1. L'état fondamental de la molécule est un état $^2\Sigma_u^+$. Dans un modèle LCAO, les orbitales moléculaires se construisent pour $Cl_2^-$ à partir d'orbitales $|3s\rangle$ et $|3p\rangle$ du chlore centrées sur chaque noyau répéré par l'indice 1 ou 2 :

$$\sigma_u = \alpha(|3s_1\rangle - |3s_2\rangle) + \beta(|3p_{z1}\rangle + |3p_{z2}\rangle)$$

$$\pi_g = \begin{cases} \nu(|3p_{y1}\rangle + |3p_{y2}\rangle) \\ \nu(|3p_{x1}\rangle + |3p_{x2}\rangle) \end{cases}$$

$$\pi_u = \begin{cases} \mu(|3p_{y1}\rangle - |3p_{y2}\rangle) \\ \mu(|3p_{x1}\rangle - |3p_{x2}\rangle) \end{cases}$$

$$\sigma_g = \alpha'(|3s_1\rangle + |3s_2\rangle) + \beta'(|3p_{z1}\rangle - |3p_{z2}\rangle)$$

T.L. Gilbert et A.C. Wahl ( 6 ) ont effectué des calculs (S.C.F.,M.O.) pour les divers états de la molécule $^2\pi_g$, $^2\pi_u$, $^2\Sigma_g^+$. Les courbes d'énergie potentielle qu'ils ont obtenues sont indiquées sur la figure 2.

La courbe représentative E (R) de l'état fondamental $^2\Sigma_u^+$ présente bien un minimum pour une distance internucléaire de 5 unités atomiques qui est donc la distance d'équilibre des noyaux dans l'ion libre. En identifiant E(R) à une fonction de Morse, ils ( 2 ) ont obtenu comme valeur de la fréquence de vibration de l'ion libre :

$$\omega = 260 \text{ cm}^{-1}$$

.../...

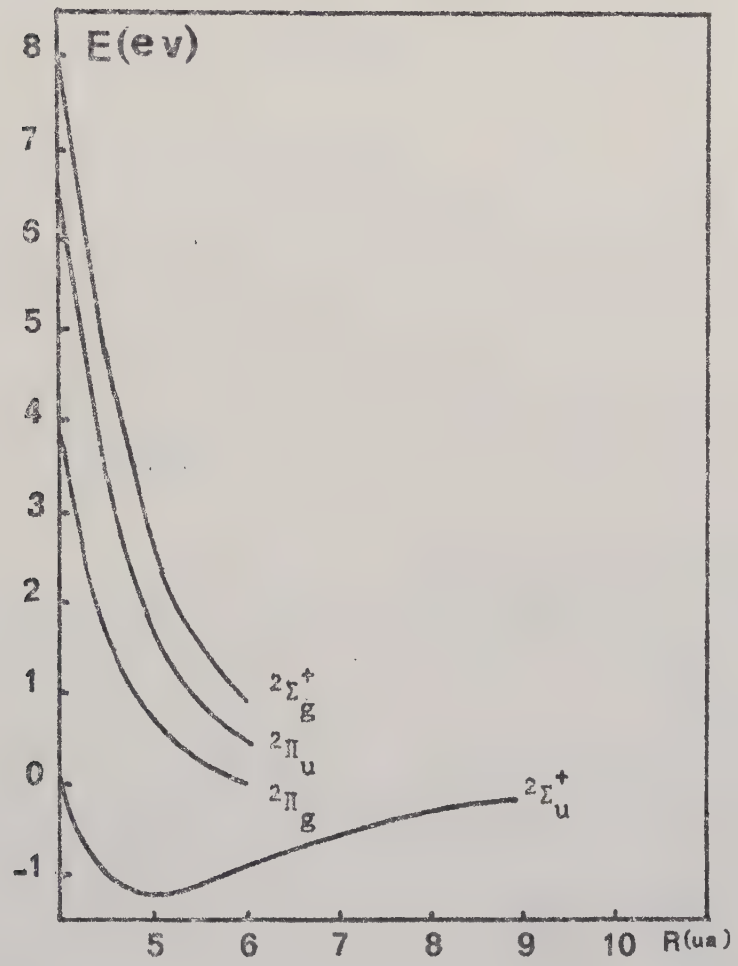



Figure 2

Courbes d'énergie potentielle pour l'état fondamental et les états excités de la molécule $Cl_2^-$ libre (d'après Gilbert et Wahl)

B) Le Hamiltonien de spin :

A partir des résultats théoriques précédents, il est possible de déterminer les paramètres du Hamiltonien de spin ; le calcul s'effectue à l'aide des fonctions d'ondes du niveau fondamental et des niveaux excités.

1°/ - Le tenseur hyperfin.

Il est donné au premier ordre par l'élément de matrice :

$$\langle \sigma_u \mid H \mid \sigma_u \rangle$$

$\sigma_u$ désignant l'orbitale de l'état fondamental et H le Hamiltonien défini par la relation :

$$H = \sum_{i=1}^{2} g_o \beta \frac{\mu i}{I_i} \left[ \frac{(L_i - S) I_i}{r_i^3} + 3 \frac{(r_i . S)(r_i . I_i)}{r_i^5} + \frac{8\pi}{3} \delta(r_i) \right]$$

Dans cette expression, $L_i$, S et $I_i$ sont respectivement les opérateurs moment orbital, spin électronique et spin nucléaire. $r_i$ désigne le vecteur position de l'électron non apparié.

Il n'est pas tenu compte de la polarisation de spin qui ne peut être évaluée que dans une méthode de calcul S.C.F. non restreinte. De toute façon, cet effet demeurant faible, l'approximation est justifiée.

Le terme $\frac{L_i \, I_i}{r_i}$ est nul au premier ordre puisque l'état fondamental est un état $\Sigma$. Il intervient par contre au deuxième ordre par l'intermédiaire du couplage spin-orbite (6') qui mélange état fondamental et états excités.

Dans ces conditions, les valeurs principales du tenseur hyperfin que l'on utilise généralement sont les suivantes :

$$A_{//} = A + 2\rho \qquad (1)$$

$$A_{\perp} = A - \rho + \frac{5}{2} \Delta g_{\perp} . \rho \qquad (2)$$

.../...

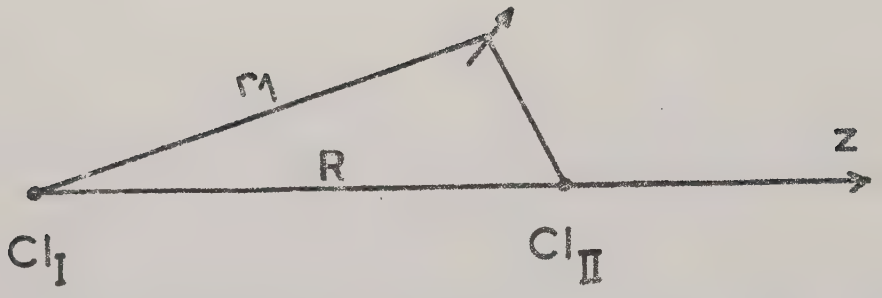



FIG 3

où A terme isotrope et $\rho$ terme dipolaire, sont donnés respectivement par les relations :

$$A = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{\mu_{Cl}}{I_{Cl}}\right) \alpha^2 \, | \, 3s \, (0) >^2$$

$$\rho = \frac{2}{5} \left(\frac{\mu_{Cl}}{I_{Cl}}\right) \beta^2 < \frac{3}{r_i^3} >_{3p}$$

Avec $\mu_{Cl}$ = moment magnétique nucléaire

$I_{Cl}$ = spin nucléaire.

La correction au second ordre due au moment orbital est représentée par le terme $\frac{5}{2} \Delta g_{\perp} . \rho$, mais il n'est pas tenu compte dans ces relations du couplage hyperfin de l'électron "localisé" sur une orbitale atomique de l'un des halogènes, avec le spin nucléaire de l'autre halogène.

Nous avons amélioré le calcul précédent en évaluant ce terme d'intéraction supplémentaire dont l'importance est fonction de la distance internucléaire. Avec les notations de la figure 3 ce terme s'écrit :

$$(T)_{zz}^{(gauss)} = \frac{8\pi}{3} \gamma_{Cl} \hbar < 3\Psi_I | \delta(r_1 - R) | 3\Psi_{II} >$$

$$- \gamma_{Cl} \hbar < \Psi_I | \frac{r_1^2 - 3z^2}{r_1^5} | \Psi_{II} >$$

Les $\Psi$ sont des orbitales de Slater $|3s>$ et $3p_z>$ du chlore

Le second élément de matrice se calcule en utilisant une méthode due à Pitzer et Coll (17). (Annexe I).

.../...

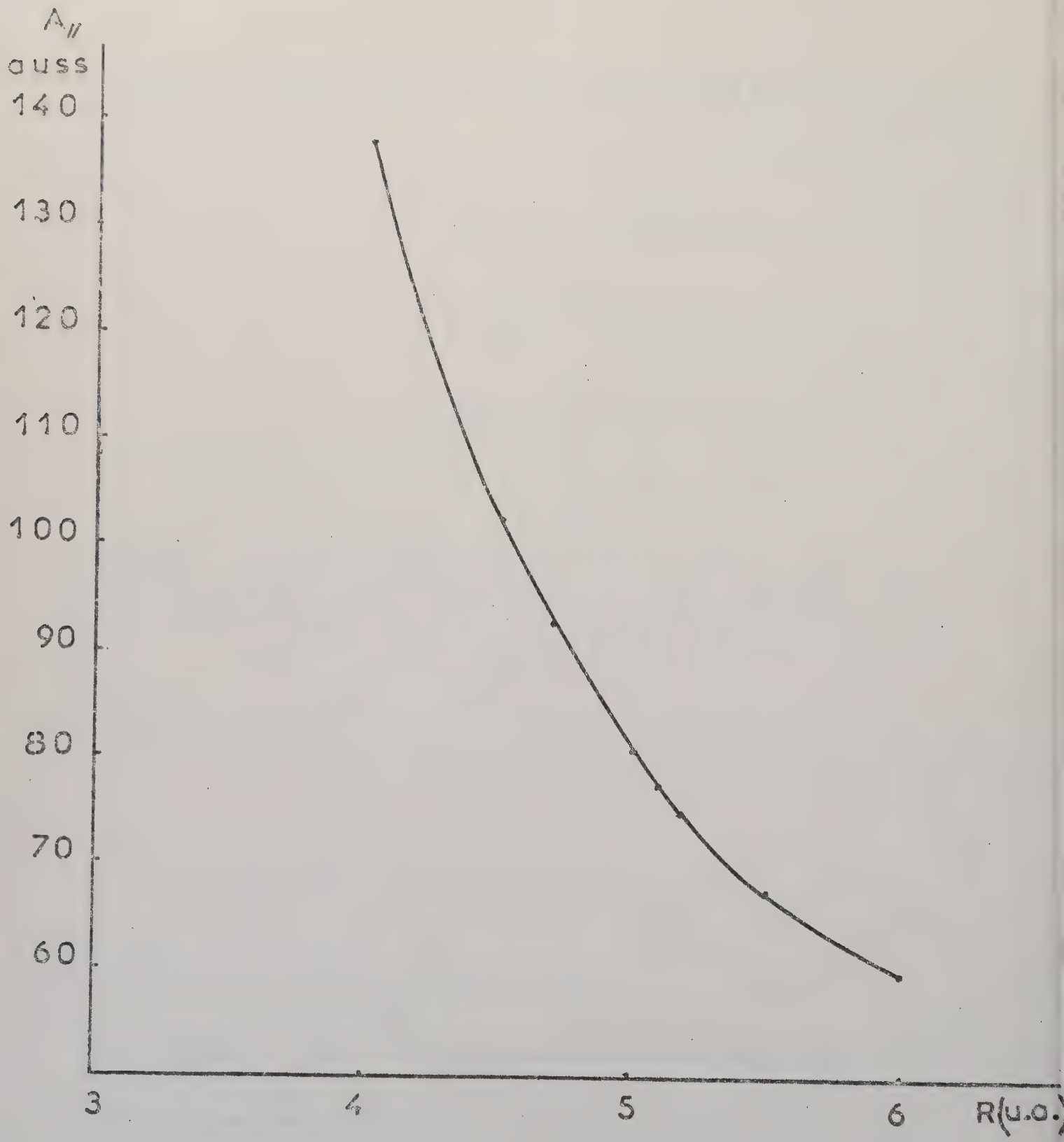



fig 4

Constante hyperfine $A_{//}$ (en gauss) calculée par JETTE et COLL en fonction de la distance internucléaire R exprimée en Unités atomiques

En adoptant comme distance internucléaire d'équilibre de l'ion $Cl_2^-$ la valeur théorique de 5 unités atomiques, nous avons obtenu :

$$\Delta A_{//(\text{gauss})} = 1{,}12.10^{-3}\,\alpha^2 + 7{,}26.10^{-4}\,\beta^2 + 2{,}06.10^{-2}\,\alpha^2$$

$$\Delta A_{\perp(\text{gauss})} = 1{,}12.10^{-3}\,\alpha^2 + 7{,}26.10^{-4}\,\beta^2 - 1{,}03.10^{-2}\,\alpha^2 \qquad (3)$$

Il résulte de cet ensemble de résultats que l'évaluation expérimentale du tenseur hyperfin permet de déterminer avec une grande précision le modèle L C A O de l'orbitale $\sigma_u$ décrivant l'état fondamental de la molécule.

Par ailleurs, . Jette et Coll (7 ) ont effectué pour un ion moléculaire rigide le calcul du tenseur hyperfin en fonction de la distance interatomique ; leurs résultats sont représentés sur la figure 4 et le tableau I.

TABLEAU I

| R (u. a.) | 3.8 | 4 | 4.5 | 4.7 | 5 | 5.1 | 5.5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $A_\perp$ (gauss) | 80,2 | 59,5 | 21,6 | 11,6 | 0,3 | -2,6 | -10,9 | -16,8 |
| $A_{//}$ (gauss) | 155,9 | 138,3 | 102,6 | 92,6 | 80,7 | 77,6 | 67,8 | 60,1 |

Constantes hyperfines (en gauss) de l'ion $Cl_2^-$ exprimées en fonction de la distance internucléaire R (en unités atomiques)

Au voisinage du point R, : 5 u.a. qui correspond à la valeur minimum de la fonction d'énergie potentielle de $Cl_2^-$ dans l'état fondamental, il est intéressant d'écrire les termes $A_{//}$ (R) ou $A_{\perp}$ (R) sous la forme d'un développement de Taylor :

$$A\,(R - R_o) = A\,(R_o) + (R - R_o)\,(\frac{\partial A}{\partial R})(R = R_o) + \frac{(R - Ro)^2}{2}\,(\frac{\partial^2 A}{\partial R^2})(R = R_o) + \cdots$$

Les dérivées successives $\frac{\partial A}{\partial R}$ $\frac{\partial^2 A}{\partial^2 R}$ etc..... seront utilisées ultérieurment. Leur évaluation a été effectuée ici en ajustant par une méthode de moindres carrés la forme :

$$A\,(R - R_o) = A + (R - R_o)\,B + (R - R_o)^2\,C + (R - R_o)^3\,D$$

à la courbe de la figure 4.On obtient alors pour $A_{//}$ :

$A = 80,7$ $\qquad$ $B = -\ 33,05$

$C = 18,09$ $\qquad$ $D = -\ 5,82$

2°/ - Le tenseur g :

Le calcul du tenseur g incluant les termes du second ordre a été effectué par Inui et Coll ( 9 ). Les composantes $g_{//}$ et $g_{\perp}$ se mettent sous la forme :

$$g_{//} = g_o - \beta^2\lambda^2\ \frac{g_o - 1}{(E_{\pi_u} - E_{\sigma_u})^2} \qquad (4)$$

$$g_{\perp} = g_o + \frac{2\lambda\beta^2}{E_{\pi_u} - E_{\sigma_u}} - \frac{\lambda^2\beta^2\ g_o}{(E_{\sigma_u} - E_{\pi_u})^2} \qquad (5)$$

où $\beta$ est le coefficient de l'orbitale $\sigma_u$ et $\lambda$ la constante de couplage spin-orbite. Pour le chlore, $\lambda = 586\ cm^{-1}$

On peut donc à partir des fonctions d'onde de Jette - Gilbert calculer directement les composantes principales du tenseur g.

.../...

Méthode de calcul de DAS et COLL

de la largeur à mi-hauteur des bandes d'absorption à partir de la largeur à mi-hauteur du plus bas niveau vibrationel

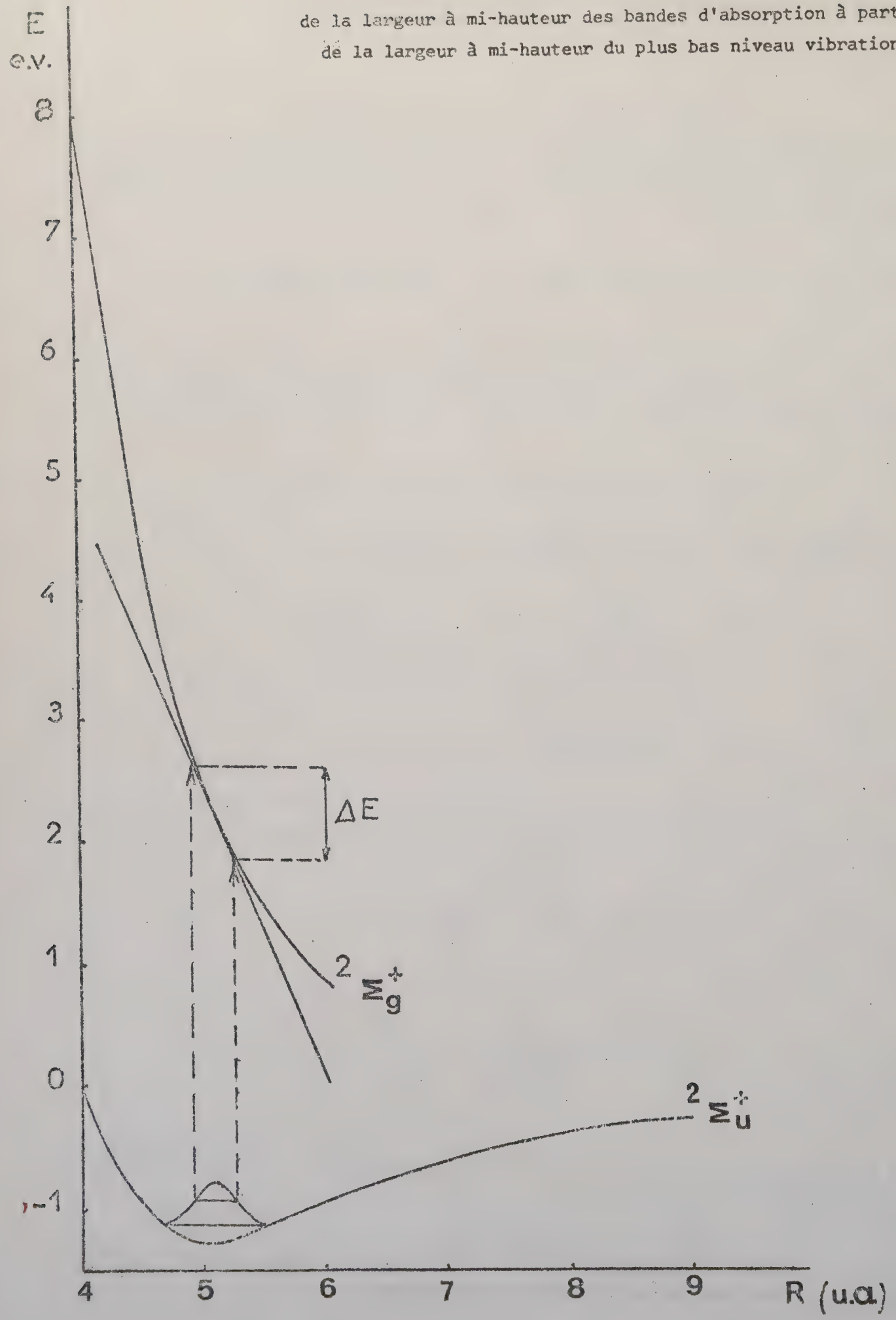



FIG 5

C) Transition optique :

Les transitions optiques permises pour une molécule du type $X_2^-$ sont $^2\Sigma_u \longrightarrow {}^2\Sigma_g$ et $^2\Sigma_u \longrightarrow {}^2\pi_g$. A la première correspond un coefficient d'extinction élevé et un moment dipolaire orienté suivant l'axe moléculaire. La seconde transition permise conduit à une bande d'absorption peu intense. Les calculs théoriques de Gilbert et Wahl ( 6 ) donnent les énergies de transition (figure 2) :

$$E_{\Sigma_g} - E_{\Sigma_u} = 3{,}86 \text{ eV}$$

$$E_{\pi_g} - E_{\Sigma_u} = 1{,}93 \text{ eV}$$

T.P. Das et Coll ( 7 ) ont d'autre part évalué la largeur à mi-hauteur des bandes d'absorption. Elle est donnée en fonction de la pente A à la courbe de l'état excité (figure 5) par la relation :

$$\Delta E = 2\, A \langle \Delta R \rangle$$

où $\langle \Delta R \rangle$ est tel que :

$$\frac{\Psi^2(R_o + \Delta R)}{\Psi^2(R_o)} = \frac{1}{2}$$

$\Psi(R)$ est la fonction d'onde vibrationnelle à la température considérée ( 8 )

$$\text{A } 0^\circ K : \quad \langle \Delta R \rangle = \left(\frac{\hbar \log 2}{m\omega}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{A } T^\circ K : \quad \langle R \rangle = \left(\log 2 \, \frac{\hbar}{m\omega} \coth \frac{\hbar\omega}{2kT}\right)^{\frac{1}{2}}$$

.../...

On obtient à T = 298°K avec m = 17,5 (masse réduite de $^{35}Cl$) et $\omega = 260\ cm^{-1}$ :

$$\Delta E = 0{,}934\ eV$$

## III. - TENSEUR HYPERFIN ET FREQUENCE VIBRATIONNELLE DE L'ION $Cl_2^-$.

La mesure directe de la fréquence de vibration de l'ion moléculaire $Cl_2^-$ est difficile. D'une part, la valeur théorique 260 $cm^{-1}$ est du domaine infra-rouge où la molécule n'est pas absorbante ; d'autre part, l'étude du spectre Raman d'un défaut tel que $V_k$ dans les halogènures exige une forte concentration de centres dans la matrice cristalline. Avec $10^{17}$ centres par $cm^3$, J. Bohandy et Coll[13] ont observé une discontinuité dans le spectre Raman d'un cristal de KCl dopé à l'argent et irradié à 77°K. Ils attribuent au centre $V_k$ la raie Stokes observée à 235 $cm^{-1}$ par analogie avec la raie 265 $cm^{-1}$ attribuée par Hass et Griscom (14) à $Cl_2^-$ dans une étude sur un verre ($KCl - B_2O_3$)

W. Dreybrodt (5 ) a proposé une méthode indirecte pour déterminer $\omega$. Comme la constante hyperfine $A_{//}$ dépend de la distance internucléaire dans la molécule, les vibrations de l'ion peuvent s'exprimer en fonction de la température à partir du calcul de $\langle \Delta R \rangle$ et $\langle (\Delta R)^2 \rangle$ où $\Delta R = R - R_o$ est l'écart à la position d'équilibre de la molécule :

$$A(R) = A(R_o) + \langle R - R_o \rangle \frac{\partial A}{\partial R} + \frac{1}{2} \langle (R - R_o)^2 \rangle \frac{\partial^2 A}{\partial R^2}$$

Or $\langle \Delta R \rangle = 0$ et l'écart quadratique $\langle \Delta R^2 \rangle$ est une fonction de la température ce que l'on écrit :

.../...

$$A_{//}(T) = A_{//}(0°) + L \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) \qquad (6)$$

avec $$L = \frac{1}{2}\left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)\left(\frac{\partial^2 A_{//}}{\partial R^2}\right)_{R = Ro}$$

Nous avons calculé antérieurement le terme $\left(\frac{\partial^2 A_{//}}{\partial R^2}\right)_{R=Ro}$ à partir des résultats théoriques de Jette et Coll.

En prenant pour $\omega$ la valeur théorique associée à l'ion libre on détermine le coefficient L :

$$L = 0{,}24 \text{ gauss}$$

Dreybrodt a obtenu L = 1,25 gauss dans l'étude du centre $V_k$ dans KCl. Cet auteur a également tenu compte des vibrations des ligands car le centre $V_k$ est lié au réseau :

$$A_{//}(T) = A(0) + L \coth\frac{h\omega}{2kT} + G\ \langle(\rho - \rho o)^2\rangle$$

Avec : $$\langle(\rho - \rho o)^2\rangle = \frac{3h}{mk\theta}\left[\frac{\varphi(x)}{x} + \frac{1}{4}\right]$$

où $x = \frac{\theta}{T}$ ($\theta$ = température de Debye du réseau)

$$\varphi(x) = \frac{1}{x}\int_0^x \frac{\xi\, d\,\xi}{\exp\xi - 1}$$

m est la masse des ligands

Pour $V_k$ dans KCl : G = 0,3 gauss.

.../...

## IV. - ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX.

### A) Etude des paramètres du Hamiltonien de spin.

#### 1°/ - Le tenseur hyperfin.

Les données expérimentales seules ne permettent pas de déterminer le signe $A_\perp$. Nous avons pu montrer cependant que si le modèle que nous proposons d'un ion $Cl_2^-$ en réorientation est exact, alors l'incertitude sur le signe de $A_\perp$ se trouve levée et le signe + doit être adopté pour ce terme (chapitre III, § 1).

Cette conclusion est en accord avec la règle empirique de D.Schoemaker (12) à propos du centre $V_k$ :

Si un ion moléculaire $X_2^-$ observé dans des réseaux cristallins différents a ses composantes de tenseur hyperfin $A_{//}$ et $A_\perp$ qui varient dans le même sens, alors $A_{//}$ et $A_\perp$ ont le même signe et réciproquement.

Cette règle est fondée sur les relations (1 ) et (2) donnant $A_{//}$ et $A_\perp$.

D'une part le signe de $A_\perp$ dépend fortement du poids ($\alpha^2$) de l'orbitale s dans la composition de l'orbitale moléculaire $\sigma_u$. Si ce poids est suffisant pour compenser la contribution négative du terme dipolaire (relation 2), il résulte d'une augmentation de $\alpha^2$, une augmentation simultanée de $A_{//}$ et $A_\perp$. Le tableau II illustre cette situation pour le centre $V_k$ des halogènures alcalins. Les valeurs expérimentales indiquées sont dues à D. Schoemaker(10)

En ce qui concerne le centre $V_k$ des halogènures alcalins, les valeurs expérimentales de $A_{//}$ et $A_\perp$ obtenues par divers auteurs sont indiquées dans le tableau II avec les valeurs correspondantes de la distance intératomique R déduite du tableau I en n'utilisant que la valeur de $A_{//}$, terme plus précis que $A_\perp$

On peut constater en comparant ces deux tableaux que les couples de valeurs ($A_{//}$ , $A_\perp$) expérimentales sont différents de ceux calculés pour l'ion libre à R donné (Tableau I).

.../...

TABLEAU II

| | $A_{//}$ | $A_{\perp}$ | $\alpha^2$ | $\beta^2$ | R (u. a.) |
|---|---|---|---|---|---|
| Li Cl | 95,6 | 8,5 | 0,022 | 0,581 | 4,6 |
| Na Cl | 98,7 | 10,5 | 0,023 | 0,588 | 4,55 |
| K Cl | 101,3 | 12,5 | 0,025 | 0,592 | 4,52 |
| Rb Cl | 101,9 | 13 | 0,025 (+13%) | 0,593 (+2%) | 4,51 |

Constantes hyperfines du centre $V_k$ des halogénures alcalins d'après Schoemaker. Entre les valeurs observées pour Li Cl de Rb Cl, le poids $\alpha^2$ augmente de 13 % tandis que le poids $\beta^2$ d'orbitale p n'augmente que de 2 %. En conséquence, $A_{//}$ et $A_{\perp}$ augmentent simultanément

.../...

TABLEAU III

| | $Cl_2^-$ libre | Li Cl | Na Cl | KCl | Rb Cl |
|---|---|---|---|---|---|
| R (u. a.) | 5 | 5,5 | 5,5 | 5,6 | 5,75 |

Distance internucléaire pour le centre $V_k$ des halogénures alcalins

TABLEAU IV

| | $A_{//}$ | $A_{\perp}$ | $\alpha^2$ | $\beta^2$ | R (u. a.) | Réf. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $KClO_3$ | 109 | 22 | $3.10^{-2}$ | 0.58 | 4,45 | 15 |
| $NaClO_3$ | 110 | 29 | $3,3.10^{-2}$ | 0,54 | 4,34 | — |
| $KClO_4$ | 101 | 20 | $2,8.10^{-2}$ | 0,54 | 4,42 | 16 |
| $Ba(ClO_3)_2, H_2O$ | 109 | 12 | $2,6.10^{-2}$ | 0,55 | 4,60 | 15 |

Constantes hyperfines expérimentales de l'ion $Cl_2^-$ dans les chlorates. Les couples de valeurs $A_{//}$ et $A_{\perp}$ sont beaucoup plus voisins des valeurs calculées (Tableau I) que les couples $A_{//}$ et $A_{\perp}$ associés au centre $V_k$ (Tableau II)

Les valeurs de R obtenues sont comprises entre 4,5 et 4,6 unités atomiques (tableau II). Le calcul direct (4 ) de la distance d'équilibre interatomique dans le réseau des halogénures fournit par ailleurs des valeurs de R comprises entre 5 et 5,75 unités atomiques (Tableau III).

Le tableau IV contient l'ensemble des résultats expérimentaux relatifs à $Cl_2^-$ dans les chlorates et perchlorates, on constate ici une bien meilleure concordance entre les couples de valeur $A_{//}$ et $A_{\perp}$ et ceux correspondant à l'ion libre (Tableau I).

Les valeurs de R calculées comme précédemment à partir de $A_{//}$ sont comprises entre 4,45 et 4,6 unités atomiques.

En résumé, les résultats expérimentaux de la détermination du tenseur hyperfin de l'ion $Cl_2^-$ dans les chlorates sont en bonne conformité avec les résultats du calcul sur l'ion à l'état libre. La valeur de R déduite de l'analyse du tenseur hyperfin est également en accord satisfaisant avec la valeur théorique. Le centre $V_k$ des halogénures alcalins semble par contre assez différent de l'ion libre. Il paraît naturel d'obtenir pour cet ion qui subit fortement l'intéraction avec le réseau, une valeur de R comprise entre celle de l'ion libre et la distance intérionique dans le réseau cristallin.

En adoptant pour R la valeur théorique de 5 unités atomiques, l'utilisation de la relation 3 donne la valeur du terme correctif $\Delta A_{//}$.

L'extension des orbitales 3s et $3p_2$ du chlore se trouve ici compensée par l'importance de la distance interatomique de sorte que la correction est peu sensible ; on trouve effectivement avec les poids d'orbitales atomiques $\alpha^2$ et $\beta^2$ indiqués dans le tableau II :

$$\Delta A_{//} = 0{,}125 \text{ gauss}$$

ce terme est inférieur à l'incertitude expérimentale portant sur $A_{//}$.

.../...

2°/ - Le tenseur g.

Les relations ( 4 ) et ( 5 ) permettent en utilisant les résultats de Jette et Coll. ( 4) de calculer directement $g_{//}$ et $g_{\perp}$ . Le diagramme de la figure 2 fournit :

$$E_{\pi_u} - E_{\sigma_u} = 2,87 \text{ ev.}$$

D'où l'on déduit en prenant pour $\beta^2$ la valeur 0,54 (Tableau IV)

| |
|---|
| $g_{//} = 2,0020$ |
| $g_{\perp} = 2,0290$ |

Rappelons que nous avons obtenu pour $Cl_2^-$ dans $NaClO_3$

| |
|---|
| $g_{//} = 2,0020 \pm 5.10^{-4}$ |
| $g_{\perp} = 2,0340 \pm 10.10^{-4}$ |

L'accord est donc satisfaisant compte tenu de la grande incertitude qui affecte la détermination de $g_{\perp}$.

On a pour $V_k$ dans KCl :

Valeurs expérimentales (19) :

| |
|---|
| $g_{//} = 2,0012$ |
| $g_{\perp} = 2,0426$ |

.../...

Valeurs calculées :

$$g_{//} = 2{,}0018$$

$$g_{\perp} = 2{,}0378$$

B) Absorption optique :

Dans le tableau V se trouvent reportés les résultats expérimentaux de l'absorption optique dans le domaine U.V. pour les chlorates et perchlorates. Nous avons également indiqué les résultats théoriques relatifs à l'ion libre $Cl_2^-$ ainsi que ceux relatifs au centre $V_k$ dans KCl (calculs théoriques et résultats expérimentaux).

TABLEAU V

| | $^2\Sigma_u^+ \rightarrow {}^2\Sigma_g^+$ | $\Delta W$ (Largeur à mi-hauteur) | $^2\Sigma_u^+ \rightarrow \Pi_g$ | Références |
|---|---|---|---|---|
| $KClO_3$ | 3,87 ev | 1,04 ev (300°K) | 1,84 ev | 15 |
| $NaClO_3$ | 3,94 ev | 1,15 ev (300°K) | - | - |
| $KClO_4$ | 3,87 ev | 0,90 (300°K) | 1,90 ev | 16 |
| $Cl_2^-$ libre | 3,86 ev | 0,69 ev (0°K): 0,93 ev(300°K | 1,87 ev | 4 |
| $V_k$ théorique (KCl) | 2,37 ev | 0,65 ev | 1,76 ev | 2 |
| $V_k$ expérimental (KCl) | 3,39 ev | 0,81 ev | 1,85 ev | 3 |

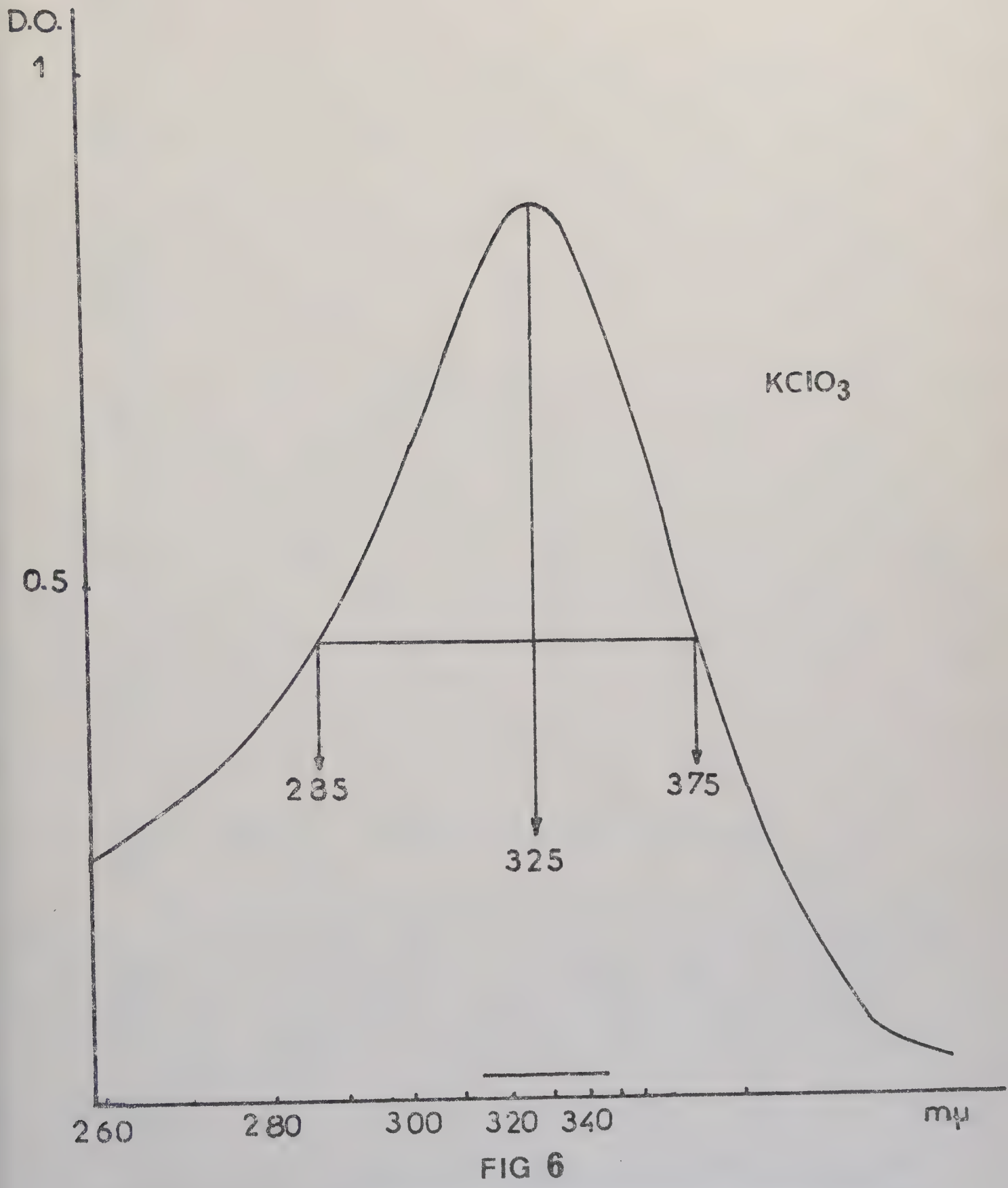



FIG 6

Bande d'absorption de $Cl_2^-$ dans $KClO_3$ obtenue par la méthode des bandes compensées.

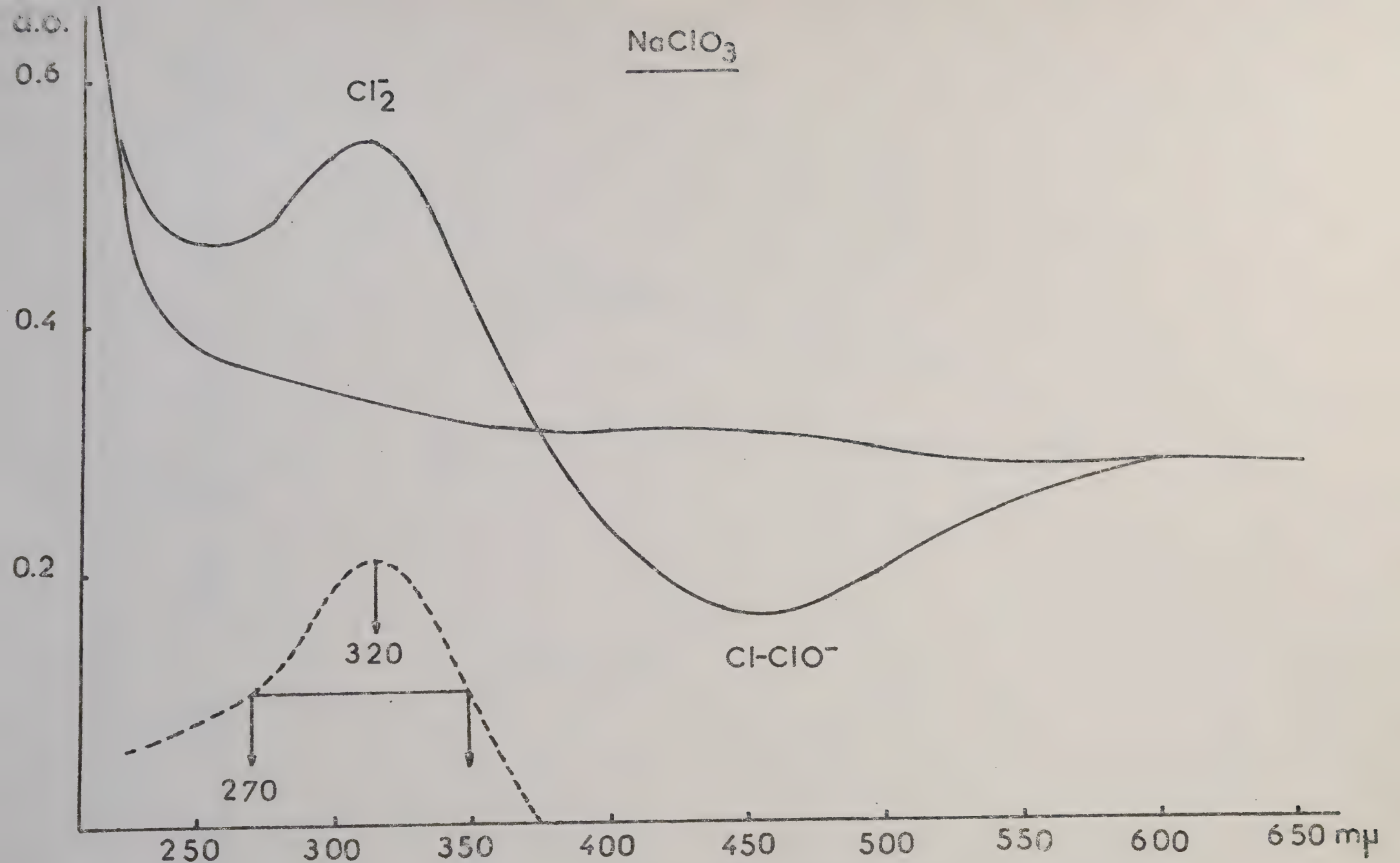



FIG. 7

Bande d'absorption de $Cl_2^-$ dans NaClO obtenue par la méthode des bandes compensées.

La largeur à mi-hauteur de la bande d'absorption se détermine sur des spectres optiques obtenus par une méthode de compensation à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau. La méthode consiste à placer sur chaque faisceau un monocristal identique (on part en fait d'une lame à faces parallèles que l'on irradie aux rayons γ puis que l'on coupe en deux parties). On fait ensuite apparaître la molécule $Cl_2^-$ dans l'un des échantillons que l'on éclaire avec de la lumière de longueur d'onde λ = 436 mμ. Les figures 6 et 7 montrent les courbes obtenues dans $KClO_3$ et $NaClO_3$.

Le seul effet de ce blanchîment est la transformation de $Cl\text{-}ClO^-$ en $Cl_2^-$ ; il en résulte que la bande d'absorption nouvelle qui apparaît et qui caractérise $Cl_2^-$ n'est pas affectée par la présence des autres défauts du cristal. Seul le "pied" de la bande situé du côté des grandes longueurs d'ondes a une position incertaine à cause de l'apparition en "creux" de la bande $Cl\text{-}ClO^-$ (figure 7). Les valeur de ΔW indiquées dans le tableau V sont cependant cohérentes malgré cette incertitude qui affecte la hauteur maxium de la bande d'absorption. La valeur moyenne obtenue est $\Delta W_m$ = 1,0 ev. Par comparaison avec la valeur théorique obtenue pour l'ion libre à la température ambiante, on obtient un accord très supérieur à celui des valeurs théoriques et expérimentales de $V_k$ dans KCl.

C) Application et discussion de l'hypothèse de Dreybrodt :

Le tableau VI donne les valeurs de ωcalculées directement par la relation ( 6 ) , ainsi que les valeurs du coefficient L déterminées dans $KClO_3$ et $KClO_4$. Les figures 9 et 10 montrent les courbes expérimentales $A_{//}$ (T) obtenues pour l'ion $Cl_2^-$ dans ces deux types de réseau. La molécule étant supposée peu influencée par l'environnement, le calcul du terme $G \langle(\rho - \rho o)^2\rangle$ ne s'impose pas.

Discussion :

Seule la valeur obtenue pour $\omega_{Cl_2^-}$ dans le réseau de $KClO_3$ est en accord satisfaisant avec la valeur calculée pour l'ion libre.

.../...

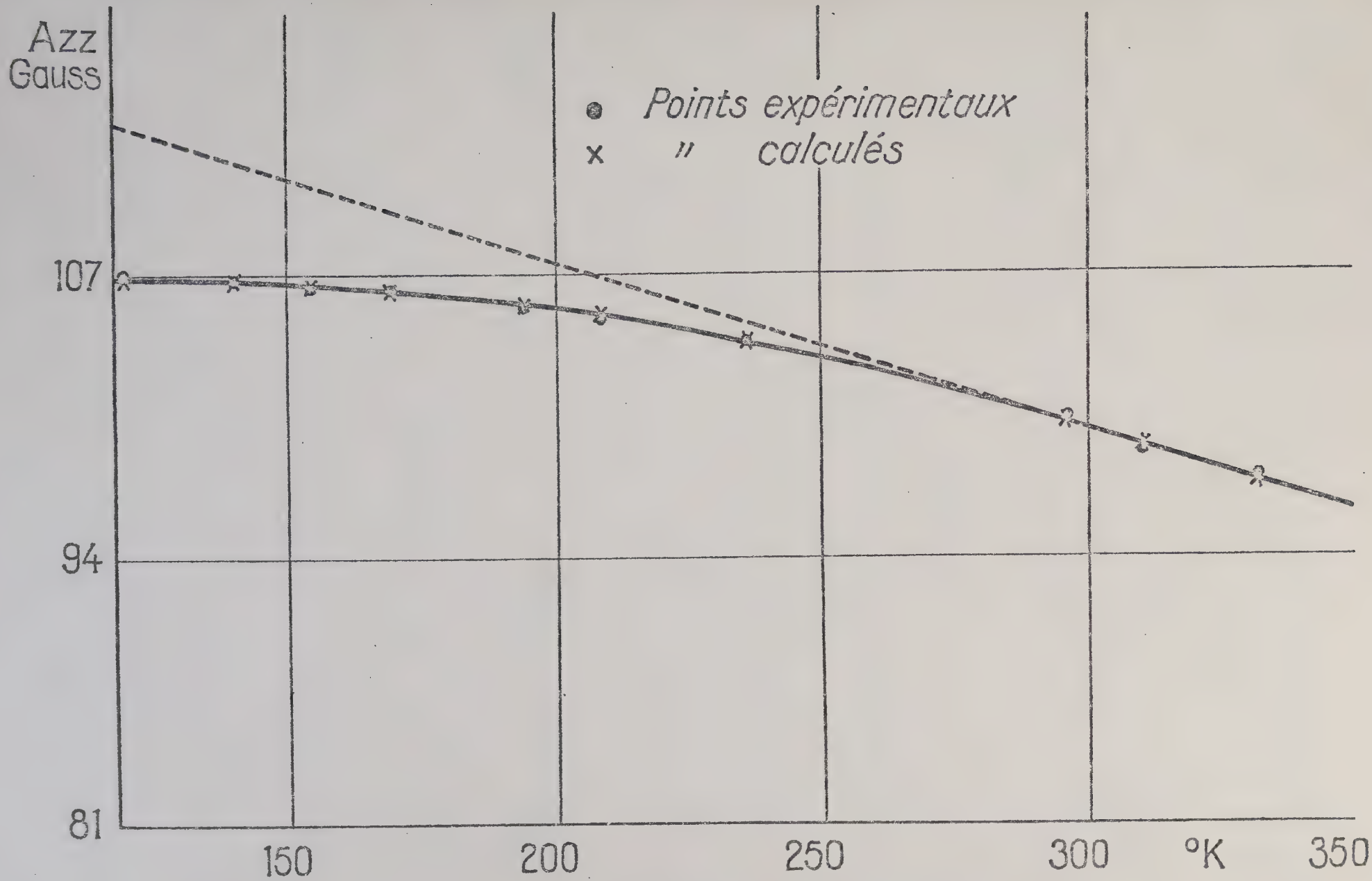

Azz
Gauss
Points expérimentaux
" calculés
107
94
81
150
200
250
300
°K
350

FIG 9

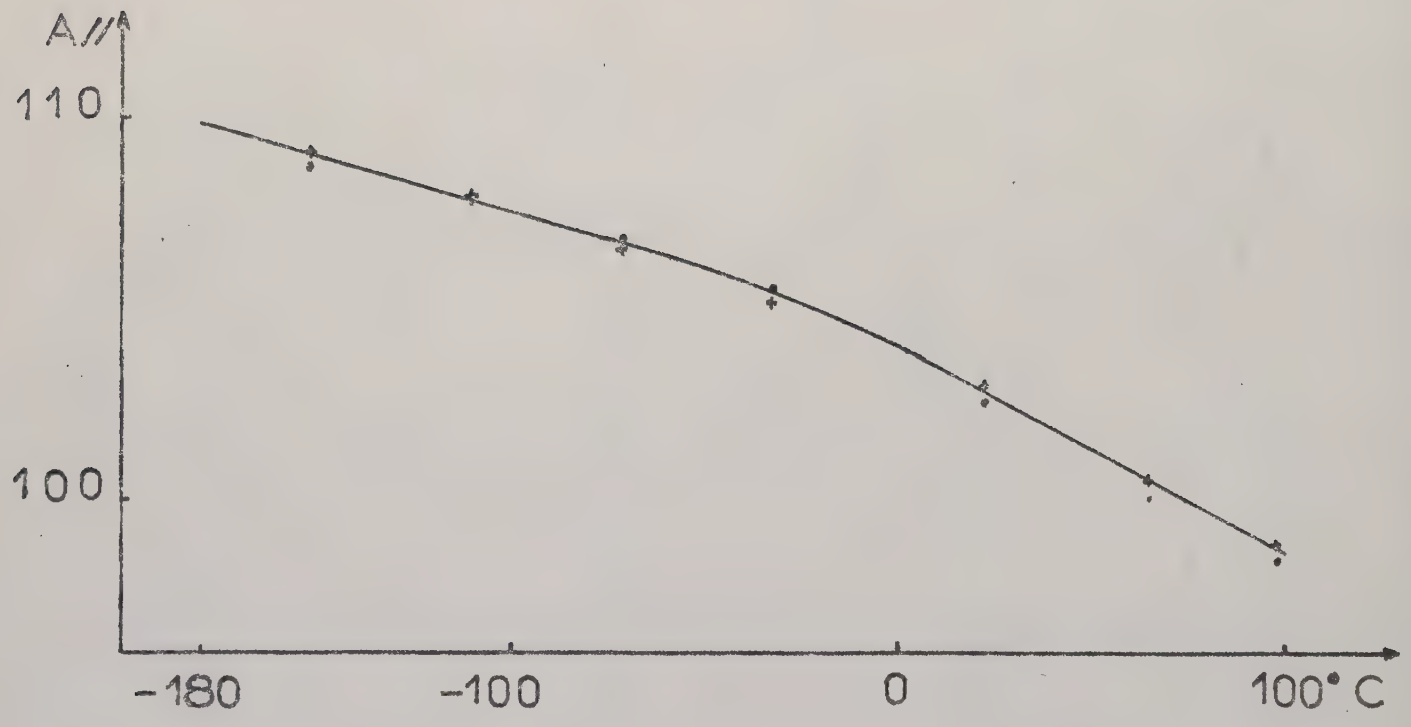



FIG 10

Cet accord pourrait donc n'être que fortuit d'autant que les valeurs obtenues pour le coefficient L sont tout à fait divergentes. Ceci conduit à penser que l'analyse de Dreybrodt sur les variations de $A_{//}$ en fonction de la température est certainement insuffisante.

L'application de la théorie à des molécules non-symétriques comme F $Cl^-$ ou F $Br^-$ est susceptible d'être controlée par des mesures d'absorption infra-rouge. Delbecq (18) a obtenu par cette méthode des valeurs de fréquence de vibration pour l'ion dissymétrique non compatibles avec celles déduites des calculs de Dreybrodt (5 ).

TABLEAU VI

| | ω (Hertz) | L (gauss) | Références |
|---|---|---|---|
| $Cl_2^-$ dans $KClO_3$ | $5.10^{13}$ | - 10 | 5 |
| $Cl_2^-$ dans $KClO_4$ | $8.10^{13}$ | - 22 | 16 |
| $V_k$ dans KCl | $3,9.10^{13}$ | + 1,25 | 5 |
| $Cl_2^-$ libre (théorique) | $4,9.10^{13}$ | + 0,24 | 2 |

Fréquences vibrationnelles ω de l'ion $Cl_2^-$ calculées d'après la relation (6) de Dreybrodt dans $KClO_3$ et $KClO_4$. Les valeurs de ω et de la constante L ont été déduites des résultats expérimentaux représentés sur les fig. 9 & 10

Conclusion :

La théorie de Dreybrodt ne paraît fournir que très imparfaitement un accord avec les résultats expérimentaux donnant la variation de $A_{//}$ avec la température. La valeur de la fréquence vibrationnelle de l'ion $Cl_2^-$ que l'on en déduit est dans certains cas seulement en bon accord avec la valeur théorique $\omega = 260\ cm^{-1}$.

Le contrôle de cette valeur par des études de spectre Raman (13 ) n'a été effectué que sur $V_k$ dans KCl avec la raie d'excitation 5145 Å d'un laser à argon ionisé de 500 m W. Le très faible signal observé à $\omega$=235cm$^{-1}$ laisse subsiter une incertitude sur l'attribution de cette raie.

La situation particulière de l'ion $Cl_2^-$ dans les chlorates et perchlorates donnerait de bien meilleures conditions d'observations qu'avec le centre $V_k$. D'une part, l'ion est stable à température ordinaire et peut être créé dans le réseau à très forte concentration, d'autre part il est pratiquement sans interaction avec le réseau et présente dans $KClO_3$ une orientation unique.

La difficulté essentielle réside comme nous l'avons déjà signalé dans la fabrication de monocristaux de $KClO_3$ suffisamment épais et de bonne qualité optique.

---

# B I B L I O G R A P H I E


1. Int. Symp. Color Centers - Urbana - 1965

2. A. C. WAHL, P. J. BERTONCINI, G. DAS, T. L. GILBERT
Int. J. of Quant. Chem. vol.15 - 123 - 1967

3. T. G. CASTNER, W. KANZIG
J. Phys. Chem. Solids 3 - 178 - 1957

4. A. N. JETTE, T.L. GILBERT, T. P. DAS
Phys. Rev. 184 n° 3 - 884 - 1969

5. W. DREYBRODT
J. de physique, Colloque C4, T.28 - 89 - 1967

6. T. L. GILBERT, A. C. WAHL
(à paraitre) (voir référence 4).

6' A. CARRINGTON, A. D. LACHLAN
Introduction to magnetic resonance (harper - Row - New-York).

7. T.P. DAS, A. N. JETTE, R. S. KNOX
Phys. Rev. 134 n°4 A - 1079 - 1964

8. K. K. REBANE
Impurity spectra of solids (Plenum Press - New-York 1970)

9. INUI, HARASOWA, OBATA
J. Phys. Soc. Japan 11 - 612 - 1956

10. D. SCHOEMAKER
Int. Symp. Color Centers - Urbana 1965 - Abs. 167-168

11. C. J. DELBECQ, B. SMALLER, PH. YUSTER
Phys. Rev. III n° 5 - 1958

12. D. SCHOEMAKER
Phys. Rev. 149 n°2 - 693 - 1966

13. A. N. JETTE, J. BOHANDY, J. C. MURPHY, D.C. O'SHEA, C.M. WILSON
Phys. Lett. 31 A n°8 - 449 - 1970

14. HASS, GRISCOM
J. Chem. Phys. 51 - 5185 - 1969

15. J. C. FAYET
Thèse Orsay - 1961


.../...

16. J. C. FAYET, B. THIEBLEMONT, C. PARISET
C. R. AC. Sc. Paris - 268 - B - 177 - 1969

17. R. M. PITZER et Coll.
J. P. C. 37, p. 267, 1962

18. C. J. DELBECQ
(communication privée)

19. C. J. DELBECQ, D. SCHOEMAKER, P. H. YUSTER
Phys. Rev. B 3 n° 2 - p. 473 - 1971

20. K. S. SONG
J. Phys. Soc. Japan - 26 - n°5 - 1969

# C O N C L U S I O N

Nous rappellerons ici les principaux résultats obtenus au cours de cette étude des défauts moléculaires créés dans les chlorates et perchlorates alcalins par irradiation X ou γ.

Nous avons effectué essentiellement une étude spectroscopique de trois molécules paramagnétiques ; deux d'entre elles ont une nature chimique certaine, ce sont les ions moléculaires $O_3^-$ et $Cl_2^-$ , la troisième pourrait être la molécule $Cl\text{-}ClO^-$.

## I. - L'ION $O_3^-$.

Cet ion existe naturellement dans les ozonates mais ce matériau est peu propice à une étude précise des propriétés optiques, vibrationnelles et magnétiques de l'ion moléculaire.

A défaut de pouvoir utiliser les méthodes de spectroscopie en phase gazeuse puisque la molécule n'est pas connue à l'état libre, nous pensons que la méthode que nous avons employée est celle qui permet d'obtenir les renseignements les plus précis sur l'édifice moléculaire.

Après avoir irradié à température ordinaire des monocristaux de chlorate et perchlorate, nous avons déterminé les traitements (éclairement à la lumière ultraviolette et chauffage modéré) qui permettent, tout en conservant l'ion $O_3^-$ dans le réseau, de détruire sélectivement les autres centres paramagnétiques. Ceci nous a permis d'étudier des cristaux où il était possible d'observer sans ambiguïté les raies R.P.E. et les bandes d'absorption optique relatives à $O_3^-$.

.../...

Nous avons pu ainsi mesurer avec précision le tenseur de décomposition spectrale et déterminer la nature des transitions mises en jeu dans l'absorption de la lumière visible et infrarouge.

Nous avons montré que l'ensemble de ces résultats expérimentaux est en accord avec les prévisions théoriques de Walsh relatives à cet ion.

II.- L'ION $Cl\text{-}ClO^-$.

Ce centre qui avait déjà été observé dans $KClO_3$ est instable et donne lieu à une réaction photochimique :

$$Cl\text{-}ClO^- \xrightarrow{h\nu} Cl_2^-$$

Nous avons montré que, dans $KClO_3$, l'axe magnétique du défaut qui correspond au plus grand couplage hyperfin est également axe optique pour l'édifice moléculaire. Dans $NaClO_3$, cristal de symétrie élevée où l'utilisation de la lumière polarisée est plus délicate, nous avons montré l'existence d'un centre créé par irradiation ayant des propriétés analogues, ce qui revèle le caractère moléculaire du défaut. Quelques doutes subsistent sur la nature chimique de cette molécule nous avons montré cependant que la structure $Cl\text{-}ClO^-$ pourrait rendre compte des résultats expérimentaux.

III. - L'ION $Cl_2^-$.

Ici encore, il s'agit d'un ion moléculaire non observé à l'état libre. Nous avons montré qu'il semble exister dans les chlorates et les perchlorates à l'état quasi-libre et nous en avons fait une étude détaillée en comparant nos résultats à ceux obtenus pour le centre $V_k$ des chlorures alcalins.

Nous avons d'autre part analysé nos résultats à la lumière des travaux théoriques sur l'ion libre et constaté un accord généralement bon entre les

.../...

résultats théoriques et nos résultats expérimentaux. Nous avons établi de façon directe que toutes les composantes principales du tenseur hyperfin étaient positives.

## IV. - REORIENTATION DES DEFAUTS DANS LE RESEAU.

Nous avons pu montrer que les trois ions moléculaires $O_3^-$, $Cl_2^-$ et $Cl\text{-}ClO^-$ effectuent des mouvements de réorientation in-situ. Ce phénomène se manifeste en particulier par une forte influence de la température sur le spectre R.P.E.

De tels mouvements étudiés par L. PAULING dès 1930 sont l'objet d'un regain d'intérêt (*). Les études actuelles sur ce sujet portent essentiellement sur des molécules piégiées dans les halogénures alcalins. Nous pensons avoir apporté ici quelques exemples nouveaux pouvant faire l'objet de développement intéressants. En particulier, la possibilité d'observer l'ion $O_3^-$ par R.P.E., absorption visible et absorption infrarouge doit pouvoir permettre une étude fine des mouvements de réorientation de l'ion. Ceci n'était pas le but de notre étude.

Nous n'avons pas davantage contribué à préciser les mécanismes photochimiques qui conduisent à la formation des défauts. Dans la mesure où ceux-ci sont maintenant bien identifiés par les données spectroscopiques précises, l'étude de ces mécanismes relève de la photochimie du solide qui tant sur le plan technique que théorique constitue un domaine encore peu exploré.

---

(*) Narayanamurti V et Pohl R.O. - Rev. of Modern physics 42 n° 2 - 201 - 1970

# A N N E X E

Dans un radical libre, le tenseur hyperfin traduit l'intéraction du spin de l'électron non apparié avec le spin du noyau. Lorsque la molécule est polynucléaire, la partie principale du tenseur hyperfin correspond au couplage entre l'électron et le noyau le plus voisin. Les orbitales moléculaires étant construites à partir de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques centrées sur les différents noyaux, les termes qui interviennent dans la définition du T. H. d'un noyau chlore dans une molécule telle que $Cl\text{-}ClO^-$ sont déterminés :

1°/ - Par les densités de spin dues aux orbitales S qui donnent le terme isotrope de l'intéraction hyperfine.

2°/ - Par les densités de spin dues aux orbitales P ayant un noeud sur le noyau de chlore concerné et qui fournissent le terme dipolaire.

3°/ - Par les densités de spin dues aux orbitales atomiques centrées sur les autres atomes de la molécule.

Ce dernier terme n'intervient que comme élément correctif devant l'importance des deux premiers. Nous allons montrer comment l'on peut effectuer le calcul de ce terme supplémentaire grâce à l'utilisation d'intégrales moléculaires développées en harmoniques sphériques apr R. M. PITZER et COLL (* ) ; nous expliciterons le calcul dans le cas de la molécule $Cl\text{-}ClO^-$ dans sa représentation $\Sigma$. La composante axiale de l'un des tenseurs $T^{Cl}{}_{II}$ par exemple, se calcule en introduisant d'une part, les intéractions de contact des orbitales $|3s\rangle_{Cl_I}$ et $|3P_z\rangle_{Cl_I}$ du chlore calculées au point $Cl_{II}$ et d'autre part le couplage dipolaire $(\text{spin électronique})_I$ —— $(\text{spin nucléaire})_{II}$ (figure 1).

.../...

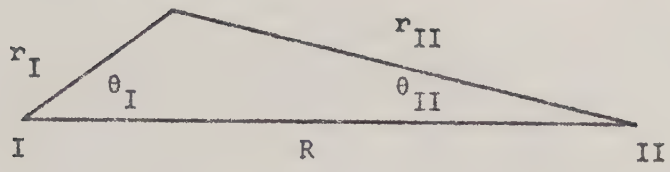



Fig. 1

$T_z^{Cl}{}_{II}$ est obtenu en gauss par une expression de la forme :

$$T_z^{Cl}{}_{II} = \frac{8\pi}{3} \gamma_{Cl}\, h \langle 3\Psi_I | \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}) | 3\Psi_I \rangle - \gamma_{Cl}\, h \langle \Psi_I \left| \frac{r_{II}^2 - 3z^2}{r_{II}^5} \right| \Psi_{II} \rangle$$

Le permier terme est le terme de contact tandis que le second est un élément de matrice de la forme $\langle A|O_{II}|B\rangle$ qui peut se ramener à $\langle A|O_{II}|A\rangle$ ($|\Psi_{Cl_I}\rangle = |\Psi_{Cl_{II}}\rangle$)

D'autre part l'opérateur $O_{II}$ se développe en termes d'harmoniques sphériques centrées sur $Cl_{II}$ :

$$O_{II} = \frac{r_{II}^2 - 3z^2}{r_{II}^5} = \frac{P_2^0(\cos\theta_{II})}{r_{II}^3}$$

où $p_2^o$ est le polynome de Legendre non normalisé.

PITZER et COLL. ont développé les intégrales moléculaires telles que $\langle \Psi A|O_B|\Psi A\rangle$ pour des orbitales de Slater $\Psi_A$ centrées en un point A et un opérateur $O_B$ avec AB = R.

.../...

L'orbitale $\Psi_A$ est définie par :

$$\Psi_A = (k,n,l,m)_A \left| \begin{matrix} \cos m\phi \\ \sin m\phi \end{matrix} \right| = \frac{(2k)^{n+\frac{1}{2}}}{(2!)^{\frac{1}{2}}} \cdot \frac{e^{-kr}}{|(1+\delta m,0)\pi|^{\frac{1}{2}}} P_1^m (\cos\theta) \left| \begin{matrix} \cos m\phi \\ \sin m\phi \end{matrix} \right|$$

Les $P_I^m (\cos\theta)$ sont les polynômes de Legendre normalisés, n le nombre quantique principal et k est défini à partir de la charge nucléaire effective z du noyau :

$$k = \frac{Z}{na_o}$$

- Pour le chlore : Z = 6,10, n = 3

- Pour l'oxygène : Z = 4,55, n = 2

$a_o$ = 0,529 Å (rayon de Bohr)

Sur la figure 2 on voit que l'on doit calculer successivement :
Les termes de contact et dipolaire pour les intéractions suivantes :

$$\Delta T^z_{Cl_{II} \to Cl_I} \; ; \; \Delta T^z_{Cl_I \to Cl_{II}}$$

et $\Delta T^z_{O \to Cl_I}$ en négligeant en première approximation le terme $T^z_{O \to Cl_{II}}$

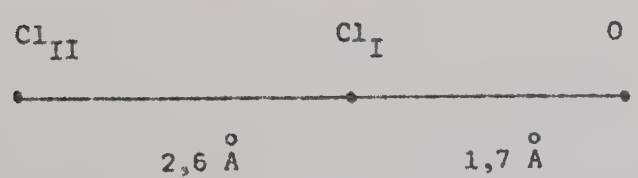



Fig. 2

.../...

Avec les distances internucléaires indiquées sur la figure 2, on obtient en gauss pour ces termes :

$$\Delta T^{z}_{Cl_{II} \rightarrow Cl_{I}} = 1{,}12.10^{-3}\ \alpha_2^2 + 7{,}26.10^{-4}\ \beta_2^2 + 2{,}06.10^{-2}\ \alpha_2^2$$

$$\Delta T^{z}_{O \rightarrow Cl_{I}} = 1{,}42.10^{-2}\ \alpha_3^2 + 4{,}76.10^{-3}\ \beta_3^2 + 0{,}676\ \alpha_3^2$$

où $(\alpha_2^2\ ,\ \beta_2^2)$ $(\alpha_3^2\ ,\ \beta_3^2)$ sont les coefficients de l'orbitale moléculaire relatifs au caractère s et p associés aux composantes atomiques respectives de $Cl_{II}$ et O.

×

× ×

(*) R. M. PITZER, C. W. KERN, W. N. LIPSCOMB - J. Chem. Phys. - Vol. 37, n° 2, 1962.

Académie de Paris

UNIVERSITE de PARIS VI
II, Quai Saint Bernard - Paris 5

SERVICE DE LA SCOLARITE
Bureau des Enseignements du 3e Cycle

tél. 336.25.25 et 325.12.21

# PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : DOCTORAT ES SCIENCES

THESE DE : SCIENCES PHYSIQUES

NOM : THIEBLEMONT

Prénoms : Bernard

né le 20 DECEMBRE 1930 à PARIS 6ème Dépt : SEIN E

1ère THESE : Contribution à l'étude par spectroscopie des propriétés optiques et magnétiques de quelques défauts moléculaires des chlorates irradiés.

2e THESE (Propositions faites par l'Université) :

Vu et Approuvé

PARIS, le 8 février 1972

Le Président

de l'Université de PARIS VI

A. HERPIN